



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

STUDIUM ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ PRO POST-LITHNO IONTOVÉ SYSTÉMY

STUDY OF ELECTRODE MATERIALS FOR POST-LITHIUM ION SYSTEMS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Miroslav Kekelák

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

BRNO 2020

Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: Miroslav Kekelák

ID: 203249

Ročník: 3

Akademický rok: 2019/20

NÁZEV TÉMATU:

Studium elektroodových materiálů pro post-lithno iontové systémy

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte problematiku Li-ion akumulátorů a moderních post-lithno iontových systémů. V praktické části práce, připravte elektroodový materiál určený k použití v Li-S akumulátorech s využitím vodou rozpustných pojiv. Prostudujte vlastnosti takto připravených elektrod pomocí elektrochemických a fyzikálních metod.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 3.2.2020

Termín odevzdání: 8.6.2020

Vedoucí práce: Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá studiem elektrodových materiálů pro post-lithno iontové systémy. V teoretické části práce je popsán princip, historie a konstrukce článků lithno-iontových baterií. Samostatná kapitola je věnována materiálům kladných a záporných elektrod pro lithno-iontové akumulátory. Třetí kapitola je věnována principům lithium-vzduchových a sodno-iontových baterií nové generace. Poslední kapitola teoretické části je věnována akumulátorům lithium-síra, kde je popsán jejich princip, historie, použité elektrodové materiály a vliv pojiv. Experimentální část se věnuje přípravě elektrodového materiálu lithno-sírného akumulátoru v kombinaci s vodou rozpustnými pojivy a jejich měření pomocí elektrochemických metod.

KLÍČOVÁ SLOVA

Lithno-iontový akumulátor, katodové materiály, anodové materiály, post-lithno iontové systémy, baterie lithium-vzduch, sodno-iontové baterie, Li-S, lithium-sírné akumulátory, pojiva

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with studying electrode materials for post-lithium ion systems. The theoretical part describes the principle, history and construction of lithium-ion battery cells. A separate chapter is dedicated to the materials of positive and negative electrodes for lithium-ion batteries. The third chapter is dedicated to the principles of new generation lithium-air and sodium-ion batteries. The last chapter of theoretical part is dedicated to lithium-sulfur batteries, which describes their principle, history, used electrode materials and the influence of binders. The experimental part is dedicated to the preparation of the electrode material of lithium-sulfur accumulator in combination with water-soluble binders and their measurement using electrochemical methods.

KEYWORDS

Lithium-ion batteries, cathode materials, anode materials, post-lithium ion systems, lithium-oxygen batteries, sodium-ion batteries, Li-S, lithium-sulfur battery, binders

KEKELÁK, M. *Studium elektrodových materiálů pro post-lithno iontové systémy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 2020. 58 s. Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta: *Miroslav Kekelák*

VUT ID studenta: *203249*

Typ práce: *Bakalářská práce*

Akademický rok: *2019/20*

Téma bakalářské práce: *Studium elektrodových materiálů pro post-lithno iontové systémy*

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: **8. června 2020**

.....

Podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Tomášovi Kazdovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

OBSAH

Úvod	1
1 Lithno-iontový akumulátor	2
1.1 Historie lithiových baterií	3
1.2 Princip	5
1.3 Chemický proces.....	5
1.3.1 Interkalační proces	6
1.4 Konstrukce článků	7
1.4.1 Válcové články	7
1.4.2 Prismatické články	8
1.4.3 „Vakové“ (pouch) články	9
2 Materiály pro Li-ion baterie	10
2.1 Katodové materiály	10
2.1.1 Oxid kobalto lithný (LiCoO_2)	10
2.1.2 Lithno-železnatý fosfát (LiFePO_4).....	11
2.1.3 Oxid manganičito lithný (LiMn_2O_4)	11
2.2 Anodové materiály.....	12
2.2.1 Anodový materiál na bázi uhlíku (grafitu)	12
2.2.2 Anodový materiál na bázi lithium titan oxidu (LTO).....	12
2.2.3 Anodový materiál na bázi křemíku.....	13
3 Post-lithno iontové baterie	14
3.1 Baterie Lithium-vzduch (Li-air)	14
3.2 Sodno-iontové baterie (Na-ion)	15
4 Akumulátory lithium-síra (Li-S)	16
4.1 Historie.....	16
4.2 Princip	16
4.3 Nedostatky Li-S baterií	17

4.4	Materiály pro Li-S baterie.....	18
4.4.1	Sírná katoda	18
4.4.2	Lithiová anoda	18
4.4.3	Pojiva	19
5	Použité měřicí metody	21
5.1	Cyklická voltametrie (CV).....	21
5.2	Galvanostatické cyklování	22
5.3	Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS).....	22
6	Experimentální část	24
6.1	1. vzorek: S+Super P+PVDF - referenční	24
6.2	2. vzorek: S+Super P+PEO.....	30
6.3	3. vzorek: S+Super P+CMC	35
6.4	4. vzorek: S+Super P+Caragenan	40
6.5	Souhrnné porovnání výsledků	45
7	Závěr	49
	Literatura	51
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	55
	Seznam obrázků	56
	Seznam tabulek	58

ÚVOD

Lithno-iontové baterie jsou hnací silou v dnešní digitální revoluci mobilní společnosti. Úspěch komerční lithno-iontové baterie začal začátkem devadesátých let, kterou představila japonská společnost Sony. Od této doby se staly lithno-iontové baterie součástí mnoha elektronických zařízení, jako jsou např. mobilní telefony, tablety, přenosné počítače a nositelná elektronika. V dnešní době má vývoj přenosné elektroniky za cíl snížit hmotnost a zvýšit kompaktnost těchto zařízení. A proto baterie použité v těchto zařízení hrají stále důležitější roli v požadavcích na velikost, hmotnost, bezpečnost, vysoký výkon a kapacitu.

Kromě toho se výroba a skladování energie stalo klíčovými otázkami každodenního života, kdy je naléhavá potřeba využívat zdroje energie z čistějších a obnovitelných zdrojů, jakou jsou např. větrné elektrárny, vodní elektrárny a solární elektrárny. Tyto zdroje elektrické energie také vyžadují skladování přebytečné elektrické energie a při nedostatku energie uvolnit naakumulovanou energii. Pro tuto formu ukládání je z hlediska hustoty energie vhodné použít chemické zdroje.

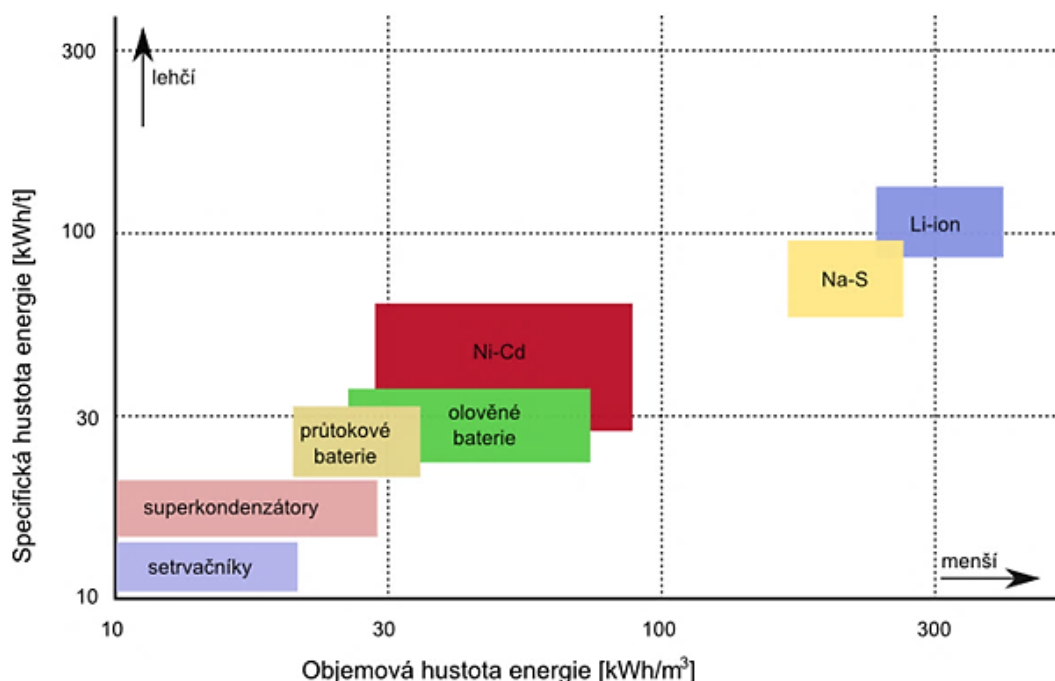
Li-ion baterie došly od doby své komercializace velmi významným pokrokem, ale k uspokojení poptávky po skladování energie, zejména pro v dnešní době stále populárnějšími elektrickými vozidly s nulovými emisemi, je zapotřebí výzkum baterií nové generace, které nabízejí výrazně větší kapacitu, výkon, stabilitu, životnost a bezpečnost.

Jako jeden z nejslibnějších kandidátů baterií nové generace jsou lithium-sírné akumulátory. Jejich nesmírnou výhodou je vysoká hustota energie a efektivnost nákladu, jelikož síra je relativně hojný materiál. Hlavními problémy lithium-sírných baterií je efekt „kyvadlové dopravy“, který způsobuje ztrátu aktivního materiálu katody a dalším problémem je objemová expanze sírové katody, která způsobuje nestabilitu baterie. Pomocí výzkumů např. vhodných pojivových materiálů by se mohlo dosáhnout zmírnění těchto nevýhod a tím přispět k praktickému využití těchto baterií.

1 LITHNO-IONOVÝ AKUMULÁTOR

Klíčovým rozdílem oproti jiným konvenčním typům akumulátoru je, že ionty lithia pouze interkalují a deinterkalují do struktury obou elektrod bez chemické reakce se samotným materiálem. Tím, že neprobíhá chemická reakce je dosaženo velmi dlouhé životnosti bez velkého poklesu kapacity během cyklování. Dalším rozdílem oproti jiným typům akumulátoru je vyšší jmenovité napětí, které se u Li-ion akumulátorů pohybuje nejčastěji v rozmezí 3-4 V v závislosti na použitých materiálech. Tím pádem je hustota energie u těchto akumulátorů vyšší než u jiných typů akumulátorů právě kvůli vyššímu jmenovitému napětí. [6]

Obrázek 1 zobrazuje graf s hustotou energie v závislosti na objemové hustotě energie některých typů technologií akumulátorů. Tabulka 1 uvádí některé z výhod a nevýhod Li-ion baterií.



Obrázek 1: Hustota energie v závislosti na objemové hustotě energie akumulátorů [3]

Tabulka 1: Výhody a nevýhody Li-ion baterií [4] [5]

Výhody	Nevýhody
Uzavřené články – není potřeba údržba	Degradace při vysokých teplotách
Dlouhá životnost	Nutnost ochranného obvodu
Pomalé samovybití	Nemožnost rychlého dobíjení při teplotách $< 0^{\circ}\text{C}$
Možnost rychlého nabíjení	Při přepravě ve větším množství jsou vyžadovány přepravní předpisy
Vysoká kapacita	Vysoké ceny
Nízký vnitřní odpor	Ztráta kapacity a potenciálu při přebití
Bez paměťového efektu	
Vysoká hustota energie	
Vysoká životnost při skladování	

1.1 Historie lithiových baterií

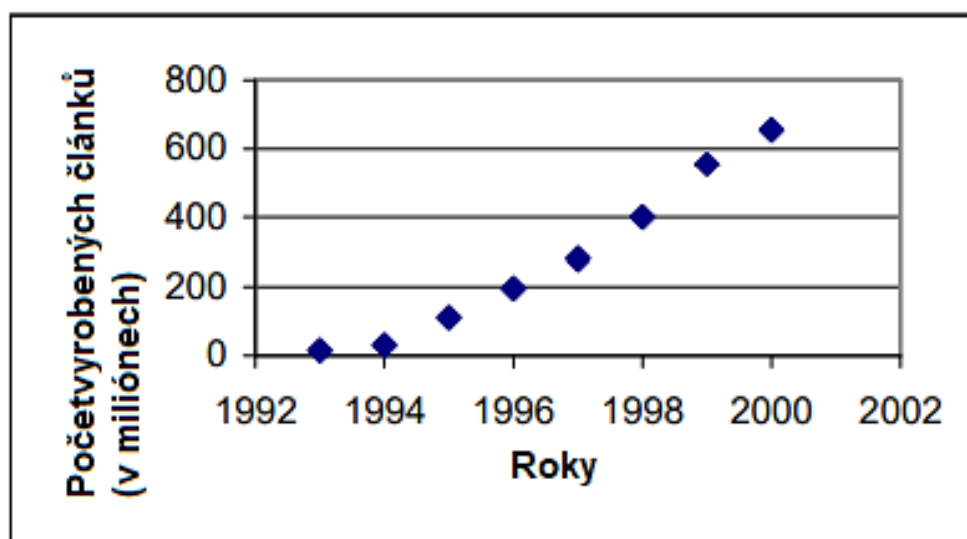
Jednou z hlavních iniciativ pro vývoj lithiových baterií v 70. letech bylo rozšíření spotřební elektroniky, které přineslo trhu řadu populárních zařízení, jako jsou elektronické hodinky, fotoaparáty a hračky. Tyto zařízení vyžadovaly baterie schopné poskytnout vhodné napájení v malém objemu zahrnované v ceně. Tento požadavek byl uspokojen komercializací lithiové baterie používající katodu z oxidu manganického, která byla vyrobena jako knoflíková/mincová baterie. Dalším značným impulzem pro vývoj lithiových baterií byl požadavek armády na zdroj energie charakterizován vysokou hustotou energie. Všechny lithiové baterie vyrobené v počáteční fázi vývoje byly primárního typu – jednorázové články. Úspěch těchto baterií podněcoval pochopitelný zájem o přechod těchto baterií na sekundární typ – dobíjitelné. [1]

Průlom byl dosažen v roce 1978 vývojem tzv. „vložené“ nebo „interkalační“ elektrody. Tyto elektrody jsou obvykle složeny ze sloučenin, které jsou schopny vratně uvolňovat a přijímat ionty lithia z a do její otevřené struktury. Ke spuštění elektrochemické reakce, stejně tak životnost cyklu, musí materiál zajistit oboustranný rozvoj obou elektronických struktur (vyvážení kladného náboje vložených iontů) a krystalové struktury (zabránění zhroucení krystalové mřížky). Využití těchto typů katodových materiálů se první komerční dobíjitelné lithiové baterie objevily na konci sedmdesátých až počátkem osmdesátých let. Jedna z nich byla vyrobena společností Exxon v USA s katodou ze sulfidu titaničitého (TiS_2) a v tu samou dobu byla další baterie

vyrobena společností Moli Energy v Kanadě s katodou z disulfidu molybdenu, obě ty to baterie obsahovaly kapalně organické elektrolyty. [1]

Nicméně některé z provozních poruch, zahrnující požáry akumulátorů, vedly k jasnému závěru, že některé problémy brání bezpečnému a dlouhodobému provozu těchto lithiových baterií. Tyto poruchy jsou přisuzovány anodě, která byla díky použití čistého kovového lithia vysoce reaktivní a tvoří dendrity, které mohou prorůst přes separátor a zkratovat tak články. Minimalizaci tvorby dendritů a tím zlepšit životnost a bezpečnost článků lze dosáhnout vhodným výběrem elektrolytu, který zajistí optimalizovanou a pozvolnou depozici lithia, nebo nahradit lithium použité v anodě méně agresivnějším materiálem. [1]

Až po více jak deseti letech přišla japonská společnost Sony s konceptem baterie, která dosáhla praktické aplikace v roce 1991. Rozhodujícím znakem baterií společnosti Sony byla volba vhodných elektrodových materiálů, tedy grafitu v případě anody a oxidu kobalto lithného (LiCoO_2) jako katodu. Katoda má velice důležitou roli, musí být schopna umožnit elektrochemický proces, tedy schopnost interkalace a deinterkalace iontů lithia. Baterie fungující tímto elektrochemickým procesem byly nazvány jako lithiové "rocking chair" (houpací křeslo) baterie. Později byly tyto baterie přejmenovány na Li-ion a samotný název označoval baterie nepoužívající čisté kovové lithium. [1] Obrázek 2 zobrazuje růst výroby Li-ion článků na trhu.

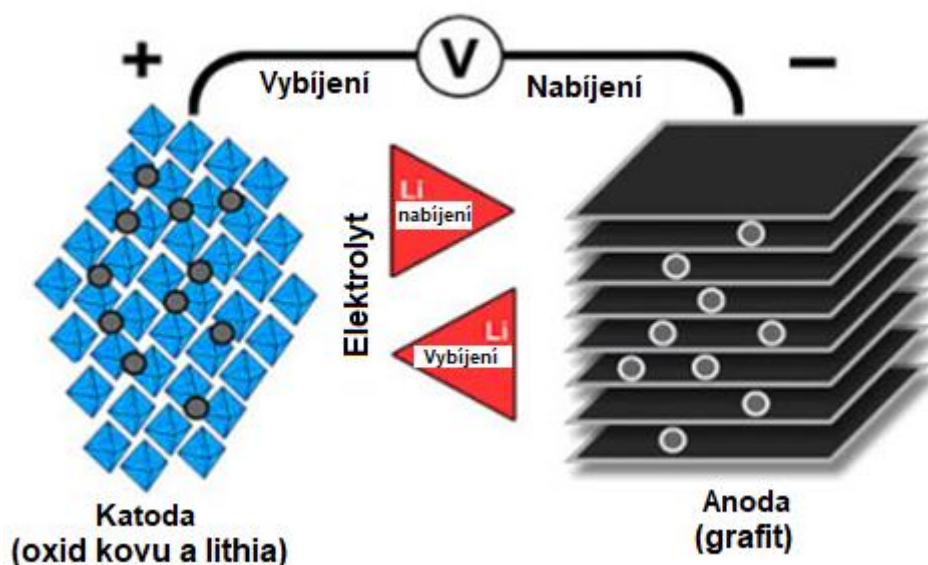


Obrázek 2: Růst výroby Li-ion článků na trhu [2]

1.2 Princip

Lithno-iontové baterie používají katodu (kladná elektroda), anodu (záporná elektroda) a elektrolyt jako iontové vodivé médium pro ionty lithia. Katoda je z oxidu kovu a anoda se skládá z porézního uhlíku. Během vybíjení proudí ionty lithia z anody do katody pomocí elektrolytu skrze separátor. Při procesu nabíjení je tento směr opačný. [7]

Elektrolyt v tomto systému umožňuje pohyb iontů lithia a nikterak se nezapojuje do reakce. V zaplaveném bateriovém systému se elektrolyt volně pohybuje mezi vloženými elektrodami. Do uzavřeného bateriového článku je přidán separátor, který byl namočen do elektrolytu. Samotný separátor odděluje katodu od anody a tím vytváří izolaci pro elektrony, které by bez separátoru zkratovaly článek, ale dovoluje průchod iontů. [8] Obrázek 3 zobrazuje tok iontů lithno-iontových baterií při nabíjení/vybíjení.



Obrázek 3: Tok iontů v lithno-iontové baterii při nabíjení/vybíjení [7]

1.3 Chemický proces

Jako elektrochemický aktivní materiál pro kladnou elektrodu Lithno-iontové baterie se nejčastěji používá oxid lithia a kovu a typicky lithiovaný grafit pro negativní elektrodu. Elektrodové materiály jsou naneseny na kovovou fólii, která slouží jako proudový sběrač. Tato součást je složena pomocí pojiv, nejčastěji pomocí polyvinylidenfluorid (PVDF), karboxymethylcelulózu (CMC) anebo styrén-butadien

kaučukem (SBR). Jako ředilo pro pojiva se používá grafit nebo saze. [5]

Kladná a záporná elektroda jsou elektricky odizolovány mikroporézní vrstvou separátoru z polyethylenu (PE) nebo polypropylenu (PP). Od komercializace Lithno-iontových baterií byla představena široká škála variant článků. [5]

1.3.1 Interkalační proces

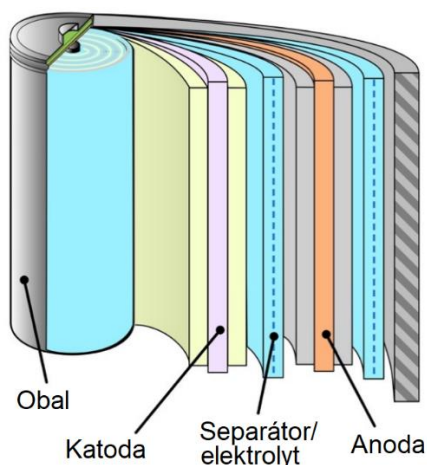
Jak už bylo zmíněno v kapitole č. 1.2, aktivní materiál v Li-ion člancích funguje na procesu interkalace (topotaktická reakce) a deinterkalace lithia, kde jsou ionty lithia hostem a jsou oboustranně vloženy nebo odejmuty z hostitele bez jeho významné strukturální změny. Tedy oxid kovu, grafit a jiné další materiály jsou hostitelem, zatímco začlenění iontů lithia (hostu) reverzibilně tvoří nejčastěji sendvičovou strukturu. Jako materiál použitý pro kladnou elektrodu Li-ion článku je oxid kovu, který má vrstvenou nebo tunelovou strukturu. Pro zápornou elektrodu je použit uhlík ve formě grafitu, který má vrstvenou strukturu podobné grafitu. [5]

1.4 Konstrukce článků

Články Lithno-iontových baterií jsou k dispozici v tuhých válcových a prizmatických (obdélníková) konstrukcích. Válcové články jsou dobře zavedenou technologií pro mnohé typy baterií. Obdélníkové články mají dlouhou historii, protože se začaly používat např. v mobilních telefonech, fotoaparátech a jiné spotřební elektronice. Tyto články běžně využívají integrovaný ochranný mechanismus, který při překročení nebezpečné hodnoty provozní teploty zabrání průchodu proudu skrze baterii. Novější technologií konstrukce jsou tzv. „vakové“ (pouch), které jsou tvarem podobné těm prizmatickým. Místo pevného pouzdra používají tenký a ohebný laminát. Její výhodou je menší cena, velikost a váha, ale oproti prizmatickým pouzdrům nenabízejí takovou odolnost a bezpečnost. [9]

1.4.1 Válcové články

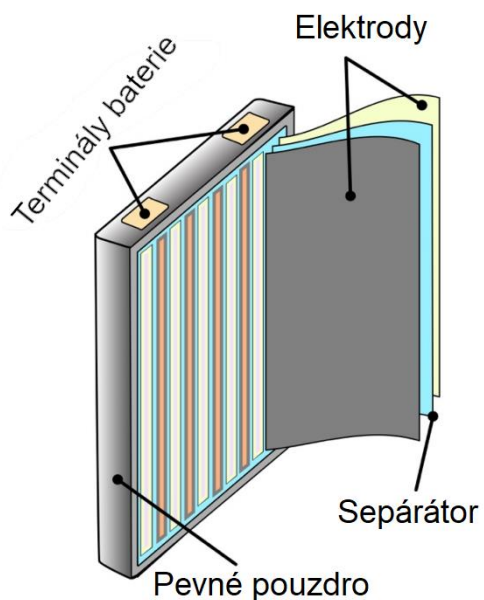
Válcové články Lithno-iontových baterií se vyrábějí válcováním dlouhých proužků z katodové fólie, separátoru a anodové fólie. Ty jsou společně vloženy do tuhého obalu z nerezové oceli nebo hliníku. Obal je naplněn tekutým elektrolytem s bezpečnostními kotouči nahoře. Elektrody jsou přivařeny ke vnějším terminálům baterie a článek je hermeticky uzavřen. [9] Obrázek 4 zobrazuje diagram válcového článku.



Obrázek 4: Diagram válcového článku [9]

1.4.2 Prismatické články

Prismatické články jsou konstrukcí podobné válcovým článkům, ale zde je použit obdélníkový obal kvůli zmenšení tloušťky článku. Elektrody a separátor mohou být válcovány tak, jak u vlkovcových článků nebo mohou být na sebe jednotlivé elektrody skládány. Tyto články jsou vhodné pro spotřební elektroniku, obzvláště pokud se vyžaduje snadná výměna baterie. [9] Obrázek 5 zobrazuje diagram válcového článku.

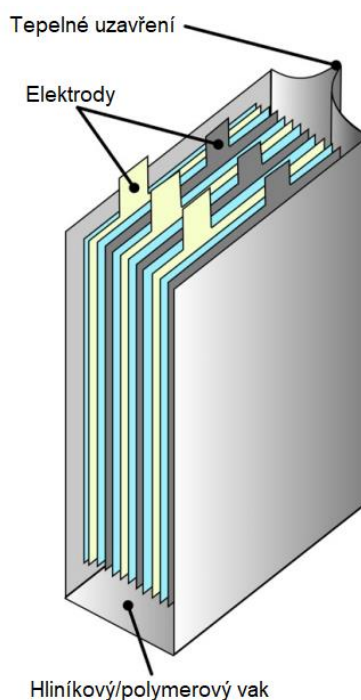


Obrázek 5: Diagram prismatického článku [9]

1.4.3 „Vakové“ (pouch) články

Stejně jako prismatické články mají tenký obdélníkový tvar. Článek se skládá z jednotlivých vrstev elektrod a separátorů, ale místo použití pevného pouzdra je použit laminovaný pružný polymerový/hliníkový „vak“. Elektrody se skládají za sebe a poté jsou svařeny s terminály baterie, které vyčnívají z horní části baterie. Článek je naplněn elektrolytem a poté tepelně uzavřen. [9]

Tento typ konstrukce nabízí jednoduchost, pružnost a nižší hmotnost. Doporučuje se určitá rezerva v tlaku, protože je třeba počítat s bobtnáním článku. Tyto články jsou schopny dodávat vysoké proudy, ale nejlépe fungují při nižším zatížení a při mírném nabíjení. Tato konstrukce článku je oproti jiným konstrukcím nejefektivnější, co se týče geometrických rozměrů, dosahuje až 90-95 % účinnosti balení. Tento typ konstrukce se využívá jak ve spotřební elektronice, tak i v armádních a automobilových aplikacích. Neexistuje standardizovaný rozměr, každý výrobce má svůj vlastní návrh. [10] Obrázek 6 zobrazuje diagram válcového článku.



Obrázek 6: Diagram "vakového" článku [9]

2 MATERIÁLY PRO LI-ION BATERIE

2.1 Katodové materiály

Kladná elektroda je zdrojem aktivních iontů lithia v lithno iontovém článku. Katodové materiály uchovávají energii pomocí dvou mechanismů – interkalace a konverzní reakce. Při konverzní reakci dochází ke změně v krystalické struktuře, kterou doprovází změna a porušení chemických vazeb. Při interkalačním procesu funguje katodový materiál jako hostitel iontů lithia, kdy se ionty lithia mohou oboustranně vkládat a extrahovat z materiálu. Tyto materiály musí pro zajištění vysoké kapacity pojmout velké množství iontů lithia. Při interkalačním procesu musí elektrodový materiál zajistit malou strukturální změnu, aby se dosáhlo dlouhé životnosti a vysoké energetické účinnosti. Elektrodový materiál musí být také kompatibilní s ostatními materiály v článku a neměl by být rozpustitelný v elektrolytu. Kromě toho by měl být cenově dostupný. Pro minimalizaci nákladů se používají levnější materiály a nízkonákladové procesy syntézy. [5] [12]

Výčet požadavků kladných elektrodových materiálů pro lithno iontové akumulátory: [5]

- Vysoká difuzivita iontů lithia
- Dobrá elektrická vodivost
- Nerozpustnost v elektrolytu
- Využití levných materiálů
- Kompatibilita s ostatními materiály článku
- Schopnost pojmout velké množství lithia
- Netoxicity
- Dobrá životnost
- Při procesu nabíjení/vybíjení neprobíhají strukturální změny

2.1.1 Oxid kobalto lithný (LiCoO_2)

Oxid kobalto lithný (LiCoO_2) je nejčastěji používaný ve spotřební elektronice jako jsou např. mobilní telefony, notebooky a kamery kvůli skvělému poměru mezi nabíjením/vybíjením a hustotě energie. Tento katodový materiál má vrstvou strukturu a baterie používající tento elektrodový materiál se označují jako LCO. Tento elektrodový materiál byl použit v prvních komerčně úspěšných bateriích kvůli vysoké strukturální stabilitě a jednoduchosti masové výroby v porovnání s ostatními materiály. Maximální potenciál je zhruba 4,2 V vs. Li/Li^+ , což plyne ze změny oxidačního stavu kobaltu. Teoretická kapacita tohoto materiálu je 270 mAh/g, ale jeho reálná kapacita je přibližně 140 mAh/g, tedy polovina teoretické kapacity. Nevýhodou použití tohoto materiálu je

špatná teplotní stabilita, vysoká cena, omezené možnosti zatížení a toxicita. Kvůli těmto nevýhodám není vhodné použít baterie s tímto elektrodoým materiálem do elektrických vozidel a do hybridních vozidel. [5] [11] [12] [13]

2.1.2 Lithno-železnatý fosfát (LiFePO_4)

Jedná se o materiál šetrný k životnímu prostředí s potenciálně nízkými náklady na výrobu v porovnání s katodovým materiálem LiCoO_2 . Kapacita toho materiálu dosahuje 170 mAh/g. Další hlavní výhody jsou vysoká proudová zatížitelnost, dlouhá životnost, dobrá teplotní stabilita a nízký pokles kapacity po několika stech cyklech. Materiál má strukturu olivínu, samotná struktura napomáhá stabilitě a přispívá k bezpečnosti. Potenciál tohoto materiálu je přibližně 3,4 V vůči lithiu. Baterie používající tento elektrodoý materiál se označují jako LFP. Dále tento materiál lépe snáší podmínky plného nabití a je méně zatěžován než ostatní lithno-iontové systémy, pokud jsou udržovány při vysokém napětí po delší dobu. [5] [13] [16]

Nevýhodou použití tohoto elektrodového materiálu je relativně malá hustota energie, vyšší samovybíjení, které může způsobit problémy se stárnutím baterie a nízká vodivost. Problém s nízkou elektrickou vodivostí a pomalou difúzí ionty lithia lze zmírnit nanesením vrstvou vodivých materiálu např. uhlíkem nebo minimalizací velikostí částic. Alternativou k nanesením vrstvou uhlíkem je zahrnutí některých kovových aditiv např. stříbro nebo měď, které také výrazně zlepšují pohyblivost beze změny krystalové struktury. Nicméně je tato metoda mnohem nákladnější než nanesením vrstvy uhlíku a není tedy vhodná pro masovou výrobu. Tím, že je tento materiál netoxický a je teplotně stabilnější je vhodný pro použití v elektrických a hybridních vozidlech. Tak jako u jiných baterií snížená teplota má za následek zmenšení výkonu a zvýšena skladovací teplota zkracuje životnost. [5] [13] [14] [15]

2.1.3 Oxid manganičito lithný (LiMn_2O_4)

Oxid manganičito lithný (LiMn_2O_4) má spinelovou strukturu, tato struktura vytváří trojrozměrný rámec, který podporuje pohyb iontů lithia. Potenciál tohoto materiálu je 4,1 V vůči lithiu. Teoretická kapacita tohoto materiálu je 148 mAh/g, ale dosahuje reálné kapacity od 100 do 120 mAh/g, při rozsahu napětí od 3-4,3 V. Při tomto napěťovém rozsahu může být pouze přibližně 80 % iontu lithia de-interkalováno z katodového materiálu. Ale jeho vratná kapacita je menší než u materiálu LiCoO_2 . Jeho jedinečnou výhodou je, že jeho spinelová struktura podléhá menšímu poškození během nabíjecích/vybíjecích cyklů v porovnání s vrstevnými strukturami. Tato výhoda je způsobena spinelovou strukturou, kde při oboustranném transportu iontů lithia neprobíhá velká změna objemu při pokojové teplotě. Tím, že spinelová struktura podporuje tok iontů lithia má také za následek menší vnitřní odpor. Další výhodou této struktury je vysoká teplotní stabilita, lepší bezpečnost, nižší cena a nízká toxicita daná přítomností manganu.

Nicméně nevýhodou tohoto materiálu je, že při výrazném cyklování nabíjení/vybíjení výrazně klesá kapacita. Výrazná ztráta kapacity je dána rozpouštěním manganu, kdy během procesu nabíjení dochází k silné interakci mezi kyselým elektrolytem a de-lithiovanou katodou. [5] [12] [13] [17] [18]

2.2 Anodové materiály

Ideální anodovým materiálem pro lithium iontové baterie by měl splňovat požadavky jako např. velkou objemovou kapacitu, bezpečnost, nízký potenciál vůči katodovým materiálům, dlouhou životnost, vysokou odolnost, kompatibilitu s ostatními materiály obsaženými v článku, nízkou cenu, stabilitu a nízké environmentální zatížení. Jako nejvhodnější anodový materiál bylo v historii použito samotné lithium, kvůli jeho vysoké specifické kapacitě. Ale lithium jako samostatný anodový materiál doprovází několik nedostatků, převážně co se týče bezpečnosti. Při procesu nabíjení se mohou tvořit dendrity, které mohou způsobit zkratování článku, to vede k reakci tepelného úniku, který může způsobit vznícení článku. Další nevýhodou samotného lithia je jeho nízká životnost. V současné době nejčastěji používané anodové materiály jsou na bázi uhlíku (grafitu) a slitiny kovů s lithiem. [19] [20] [21]

2.2.1 Anodový materiál na bázi uhlíku (grafitu)

Jedná se o nejrozšířenější anodový materiál v komerčních lithno iontových člancích. Jako materiál se používá přírodní a syntetický grafit, který má vrstvou strukturu. Při elektrochemické reakci dochází mezi uhlíkovou elektrodou a lithiem k interkalačnímu procesu, anodový materiál hostuje atomy lithia bez značné změny v krystalické struktuře. Tento anodový materiál nabízí dobrou mechanickou stabilitu, elektrickou vodivost a umožňuje transport atomů lithia. Do této struktury lze pomocí šesti atomů uhlíku hostovat jeden atom uhlíku. Výhody samotného uhlíku jsou nízké náklady, dostupnost, nízký potenciál vůči lithiu, vysoká difuzivita lithia, malé objemové změny při nabíjení/vybíjení. Oproti jiným anodovým materiálům jsou jeho výhody v nízkých nákladech, dostupnosti a životnosti. Jeho nevýhodou je malá teoretická měrná kapacita 372 mAh/g. [21]

2.2.2 Anodový materiál na bázi lithium titan oxidu (LTO)

Jedním z dalších rozšířených typů anodového materiálu je lithium titan oxid (LTO – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Stejně jak u anodového materiálu na bázi uhlíku také při chemické reakci dochází k interkalačnímu procesu. Napětí tohoto materiálu vůči lithiu je přibližně 1,55 V. Materiál má spinelovou strukturu. Jeho výhodou je dobrá teplotní stabilita, dobrá životnost a vysoká zatížitelnost. Jeho nevýhodou je nízká

kapacita, jehož teoretická kapacita je 175 mAh/g. Díky vysokému potenciálu LTO nemůže ani při vysoké zátěži docházet ke tvorbě dendritů, jedná se tedy o velmi bezpečný materiál. LTO je považovaný jako „ne namáhaný“ materiál, protože fázová změna způsobená procesem nabíjení/vybíjení způsobí ve výsledku 0,2 % objemové změny. Z tohoto důvodu nemá tento anodový materiál zvláště vysokou difuzivitu lithia a elektrickou vodivost. [21]

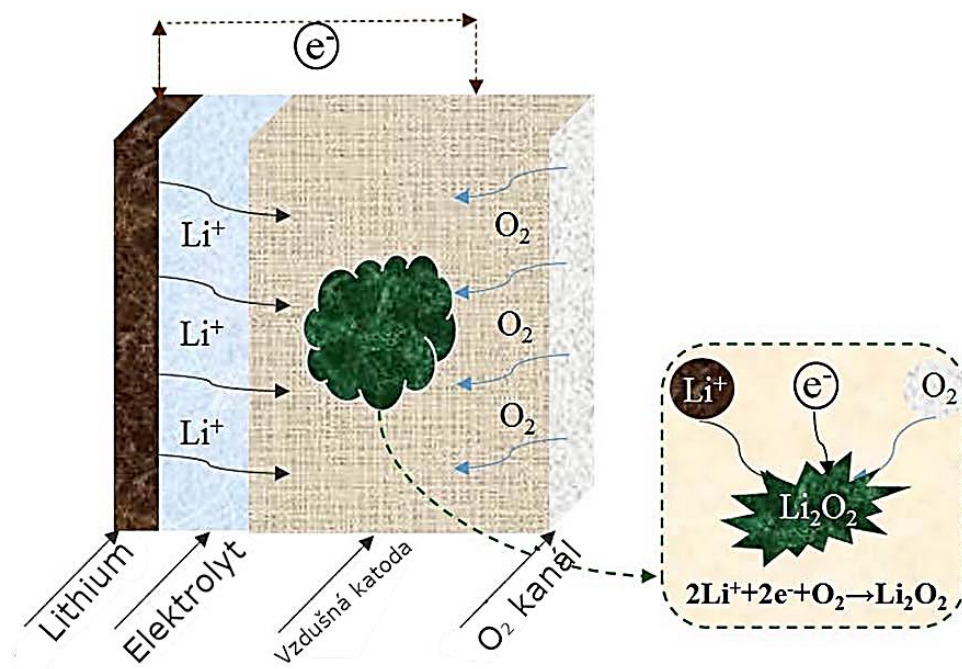
2.2.3 Anodový materiál na bázi křemíku

Jedná se o velmi slibný anodový materiál z důvodu jeho vysoké kapacity, nízké ceně, dostupnosti, chemické stability a netoxicity. Oproti předchozím dvěma anodovým materiálům nedochází u tohoto materiálu k interkalačnímu procesu, ale dochází ke změně jeho struktury, tedy se krystalický křemík transformuje na amorfni lithno-křemíkovou slitinu. Jeden atom křemíku dokáže na sebe navázat čtyři atomy lithia, proto je jeho teoretická kapacita přibližně 4200 mAh/g, což je přibližně desetkrát více než při použití anody na bázi uhlíku. Nicméně nevýhodou použití křemíku jako anodového materiálu je jeho špatná vodivost a objemová změna, která dochází při procesu nabíjení/vybíjení. Tato objemová změna se pohybuje kolem 300-400 %, kdy při počátečním procesu nabíjení dochází k roztažnosti, zatímco při procesu vybíjení se objem křemíku zmenšuje. Po několika cyklech vede tato objemová roztažnost k poničení křemíkové vrstvy. Pokud se anoda skládá z křemíkových částic, objemová roztažnost vede k tomu, že se jednotlivé křemíkové částice oddělí a tím se ztratí elektrochemický kontakt. Tyto problémy vedou po několika cyklech ke značné ztrátě kapacity. Jednou z možností vyřešení problému s objemovou roztažností se dá realizovat použitím křemíkových nanovláken místo křemíkové vrstvy nebo křemíkových částic. [22] [23]

3 POST-LITHNO IONTOVÉ BATERIE

3.1 Baterie Lithium-vzduch (Li-air)

Koncept použití lithno-vzduchových baterií jako uložení energie pro automobilové aplikace byl představen začátkem sedmdesátých let minulého století (Lockheed). Nicméně měl tento druh baterie problém s nestabilitou a korozí lithia na straně anody, která způsobovala bezpečnostní a spolehlivostní potíže. Lithno-vzduchové baterie jsou považovány jako nově vznikající zdroje energie pro elektrická vozidla. Teoretická gravimetrická hustota energie je přibližně 11400 Wh/kg, což je srovnatelné s teoretickou hodnotou gravimetrické hustoty energie benzínu, tedy přibližně 13000 Wh/kg. Tento typ akumulátoru dokáže potenciálně dodat 3 až 10krát větší množství energie než konvenční lithno-iontové baterie. Jsou dvě varianty těchto lithium-vzduchových baterií – v pevné a vodné formě. V obou těchto systémech je katoda tvořena porézním vodivým uhlíkem, který se chová jako substrát pro redukci kyslíku. Anodovým materiálem je samotné lithium. Ionty lithia v pevném systému prochází skrze elektrolyt na vzduchovou elektrodu, kde reagují a vzniká Li_2O_2 (peroxid lithia). Kromě toho dochází formací peroxidu lithia k zaplnění pórů vzduchové elektrody, která má za následek snížení průchodu kyslíku k uhlíku a tím zabraňuje redukci kyslíku. Tento nedostatek vede k poklesu napětí a tím ke snížení objemové a specifické hustoty energie katody. Důležitou částí tohoto lithium-vzduchového akumulátoru je tedy kladná elektroda, která představuje výzvu, protože musí splňovat několik kritérií – musí umožnit přístup kyslíku k elektrodě a musí být smáčivý elektrolytem. Elektroda musí kromě schopnosti propouštění kyslíku, také musí zabránit přístupu vody, oxidu uhličitému a dusíku, protože všechny tyto prvky reagují s elektrodovými materiály. [24] [25] Obrázek 7 zobrazuje schéma lithium-vzduchové baterie při procesu vybíjení.



Obrázek 7: Schéma lithno-vzdušné baterie při procesu vybíjení [25]

3.2 Sodno-iontové baterie (Na-ion)

Na konci sedmdesátých let minulého století se společně s lithno-iontovými bateriemi vyvíjely také baterie sodno-iontové, ale kvůli výhodám lithno-iontových baterií jako je vyšší energetická hustota, vyšší potenciál a menší hmotnost se vývoj přesunul na výzkum lithno-iontové akumulátory. [26]

Jedná se o alternativu k Li-ion technologii. Oproti lithiu je sodík považován za udržitelnější, protože je ho v zemské kůře 1000krát více, kromě toho lze sodík snadno extrahovat z mořské vody. Tím, že se jedná o dostupnější materiál je sodík levnější. Jako kolektor proudu může být použit hliník na záporné elektrodě, na rozdíl od Li-ion baterií, které vyžadují dražší měď. Samotný sodík nereaguje a nevytváří slitinu s hliníkem. Oproti Li-ion systémům jsou sodno-iontové baterie bezpečnější, protože jsou méně náchylné k tepelným únikům – samy se zahřívají pomaleji a při vyšších teplotách. Další výhodou těchto baterií je to, že mohou být skladovány zcela vybité, což je dělá bezpečnější pro transport. Jednou z dalších výhod sodno-iontových baterií je, že se pro kladné elektrody používají podobné sloučeniny, jak pro Li-ion baterie, protože vznikající chemický interkalační proces je velmi podobný. Nižší hustota energie oproti lithno-iontových baterií je způsobena nižším ionizačním potenciálem a velikostí sodíku – místo mezi vrstvy grafitu je nedostatečný pro interkalaci iontů sodíku. [26] [27]

4 AKUMULÁTORY LITHIUM-SÍRA (LI-S)

Se zvyšující se poptávkou po efektivní a ekonomickém skladování energie, se akumulátory lithium-síra staly atraktivním kandidátem baterií nové generace kvůli jejich vysoké energetické hustotě a efektivnosti nákladů. Hlavní výhodou Li-S akumulátorů je vysoká gravimetrická hustota energie, jejíž teoretická hodnota dosahuje přibližně 2600 Wh/kg vzhledem k použití lithia jako anodového materiálu a síry jako katodového materiálu. Samotná teoretická kapacita síry dosahuje hodnoty 1672 mAh/g. Prakticky dosaženou hodnotou hustoty energie u Li-S akumulátorů dosahují kapacity 400 až 600 Wh/kg, což je přibližně dvakrát až třikrát více než u komerčních lithno-iontových baterií. Kromě toho snadná dostupnost a netoxičnost síry poskytuje šetrnost k životnímu prostředí a vylepšenou energetickou úsporu energie Li-S akumulátorům. Pokud by se povedlo dosáhnout lepší energetické účinnosti a životnosti u Li-S baterií mohly by být použity jako uskladnění přebytečné energie z obnovitelných zdrojů nebo použity jako zdroje energie pro elektrická vozidla. [28]

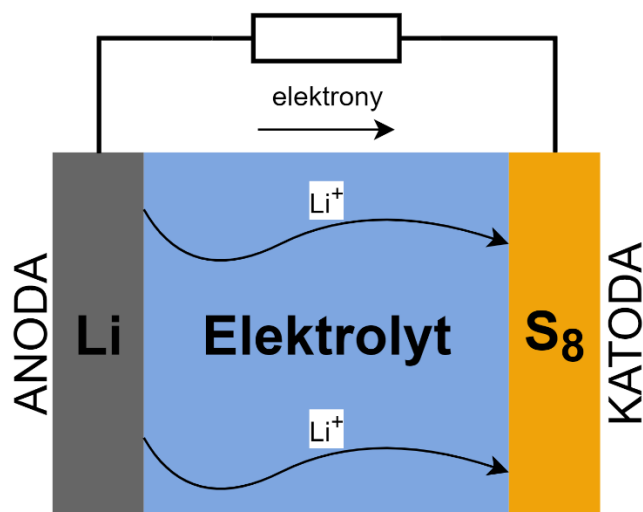
4.1 Historie

Li-S baterie byla považována za nadějnou technologii ukládání energie pro přenosnou elektroniku už od jejich objevu v šedesátých letech minulého století. Ale stejně jak sodno-iontové akumulátory se v devadesátých letech minulého století výzkum přesunul k lithno-iontovým akumulátorům, které měli delší životnost a mnohem stabilnější elektrochemickou reakci. Oživení výzkumu Li-S akumulátorů započalo začátkem 21. století kvůli vyšším nárokům na energetickou hustotu daným rychlým vývojem nových aplikací, vojenskými požadavky na zdroje energií, civilní doprava a skladování energie. Od roku 2009 získaly Li-S baterie větší pozornost jako slibný kandidát pro aplikace ukládání energie příští generace poté, co se jim podařilo zlepšit jejich parametry. [28]

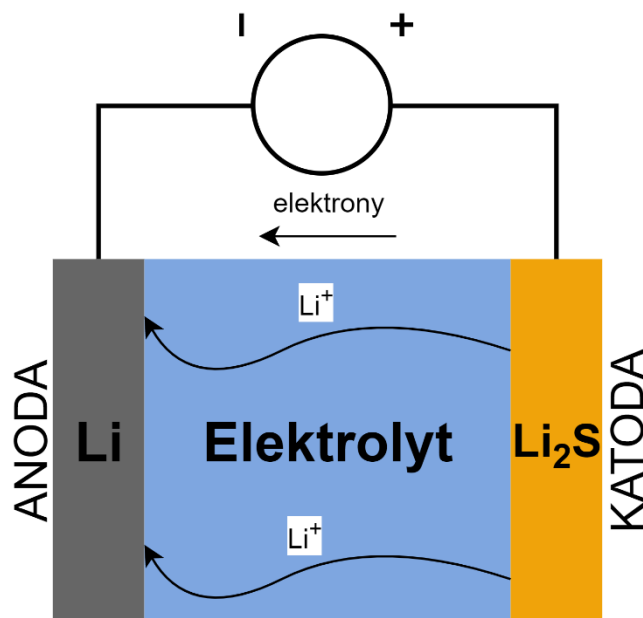
4.2 Princip

Oproti běžným lithno-iontovým bateriím, kde při nabíjení a vybíjení probíhá proces interkalace u Li-S akumulátorů probíhá strukturální změna katodového materiálu. Běžný Li-S akumulátor se skládá ze sirné katody, lithiové anody a elektrolytu, který je napuštěný v separátoru mezi elektrodami. Při procesu vybíjení síra reaguje s lithiem redukcí dvou elektronů a tvoří se polysulfidové meziprodukty (Li_2S_x , $x = 2-8$) a na konci reakce je vytvořen sulfid lithný (Li_2S). Tento proces je doprovázen snížením katodového potenciálu, dokud baterie nedosáhne svorkového napětí (obvykle 1,5 V). Po připojení externího pole s určitým potenciálním rozdílem nastává zpětná reakce (nabíjení), která

vede k rozkladu sulfidu lithného zpět na lithium a síru. Během tohoto procesu se elektrochemický potenciál katody postupně zvětšuje do té doby, dokud na baterii nebude maximální napětí. Průměrné pracovní napětí Li-S baterií se pohybuje okolo 2,1 V vs. Li/Li⁺. [28] Obrázek 8 zobrazuje zjednodušené schéma procesu vybíjení a Obrázek 9 zobrazuje zjednodušené schéma procesu nabíjení baterie lithium-síra.



Obrázek 8: Zjednodušené schéma procesu vybíjení baterie lithium-síra



Obrázek 9: Zjednodušené schéma procesu nabíjení baterie lithium-síra

4.3 Nedostatky Li-S baterií

Samotný elektrochemický princip baterií Li-S přináší znatelné problémy, které brání použití těchto baterií v komerční sféře. Síra a její polysulfidové řetězce vzniklé při

vybíjení (Li_2S_x , $x = 1-8$) mají špatnou iontovou a elektronovou vodivost, která zvyšuje vnitřní odpor baterie. Tento následek vede k velké polarizaci a tím zmenšení energetické účinnosti baterie. Tato špatná vodivost je taky podporována formací nerozpustné izolační vrstvy (převážně složené z Li_2S_2 a Li_2S) na povrchu síry během vybíjení, která brání další redukci, což vede ke špatnému využití katodového materiálu. [28]

Jedním z dalších problémů je vytvoření sulfidů, které mohou reagovat s organickým rozpouštědlem elektrolytu nebo se v něm rozpustit, což má za následek pokles kapacity pevné katody (ztráta aktivního materiálu). Kromě toho mohou rozpustěné polysulfidy migrovat na stranu anody pomocí tzv „kyvadlového efektu“ a tím vytvořit elektrochemicky neaktivní vrstvu (převážně se skládá z Li_2S_2 a Li_2S), která zhoršuje výkonnost baterie. Tato vrstva se nazývá pevná elektrolytická mezifáze (SEI). [28]

Zásadním problémem Li-S akumulátorů pro praktické použití je objemová změna sirné katody po několika cyklech. Sirná katoda se potýká se značnou expanzí přibližně o 79 % původní velikosti, což vede k rozmělnění sulfidu lithného (Li_2S) a tím ke ztrátě elektrického kontaktu s vodivým substrátem nebo proudovým kolektorem. Už po pár cyklech je znát značná ztráta kapacity. [28]

4.4 Materiály pro Li-S baterie

4.4.1 Sirná katoda

Sirná katoda je klíčovou komponentou Li-S baterií, protože zajišťuje elektrodě vysokou hustotu energie. Nicméně kvůli špatným elektrochemickým vlastnostem jako je např. špatná vodivost nelze použít síru jako samostatný elektrodový materiál. Pro zlepšení vlastností se síra obvykle kombinuje s dalšími materiály s vyšší elektrickou vodivostí např. uhlík pro zlepšení elektrického kontaktu. Pro efektivní stabilizaci síry na katodě se používají porézní materiály, které jsou schopné pohltit vytvořené polysulfidy vzniklé po několika cyklech. Proti problému s objemovou změnou sirné katody se ukázalo jako výhodné použití elastických aditiv se zavedenými dutinami a porézní strukturou. [28]

4.4.2 Lithiová anoda

Lithiová anoda jako důležitá část Li-S baterie nebyla tak intenzivně vyvíjena ve srovnání s katodovými materiály. Problémy, kterým čelí lithiová anoda, vyplívá z reakce lithiové anody s roztokem elektrolytu a rozpustnými polysulfidy. Pro efektivní zmírnění problémů spjatých s vysoce aktivní lithiovou anodou je třeba tuto elektrodu izolovat od roztoku elektrolytu a rozpustnými polysulfidy zavedením tenké a stabilní pasivační vrstvy na lithiové anodě. Kromě ochrany lithiové anody by měla pasivační vrstva být dostatečně propustná pro ionty lithia, aby umožňovala rychlý přenos iontů lithia vlivem elektrického

pole. Pasivační vrstva tedy funguje jako pevná elektrolytická mezifáze (SEI) mezi roztokem elektrolytu a lithiovou anodou. Protekční vrstva může být realizována na lithiové anodě před složením baterie nebo během provozu baterie, vhodnou úpravou lithiové anody nebo zavedením vhodných aditiv do roztoku elektrolytu. [28]

4.4.3 Pojiva

Obecnou rolí pojiv je vytvoření dostatečně vodivé sítě, zajištění řádného spojení mezi jednotlivými komponenty elektrod a během elektrochemického procesu zajistit transport iontů lithia k materiálům elektrod. Jedním z problémů Li-S akumulátorů je objemové rozpínání sirných částic a je potřeba, aby se pojivo chovalo jako tlumicí materiál, zajistilo pohlcení této objemové změny během procesu cyklování a zajistilo patřičný elektrický kontakt všech elektrodových částí k zajištění dobré využitelnosti a životnosti baterie. Pojiva mohou kategorizována podle použitých rozpouštědel na: pojiva použita ve vodných systémech a pojiva použita v organických rozpouštědlech. Vodné systémy jsou vhodnější pro sériovou výrobu vzhledem k organickým systémům, protože voda jako rozpouštědlo je levná, bezpečná a přijatelná k životnímu prostředí. Zatímco organická rozpouštědla jsou běžně toxická, hořlavá a drahá. [29]

Polyvinylidenfluorid (PVDF) je nejběžnějším pojivem pro katodu i anodu v běžných Li-ion článcích kvůli dobrým adhezním vlastnostem s elektrodovými součástmi. Toto pojivo je také hojně využíváno pro katodu Li-S akumulátorů. Nicméně problém tohoto pojiva je neschopnost přizpůsobení se objemové změně sirných částic, tím pádem způsobuje snížení výsledného výkonu článku. Elektricky izolující povaha PVDF zvyšuje odpor katody. Kromě toho se používá rozpouštědlo NMP (N-Methyl-2-pyridone), které je toxické a těžko se odpařuje. [29]

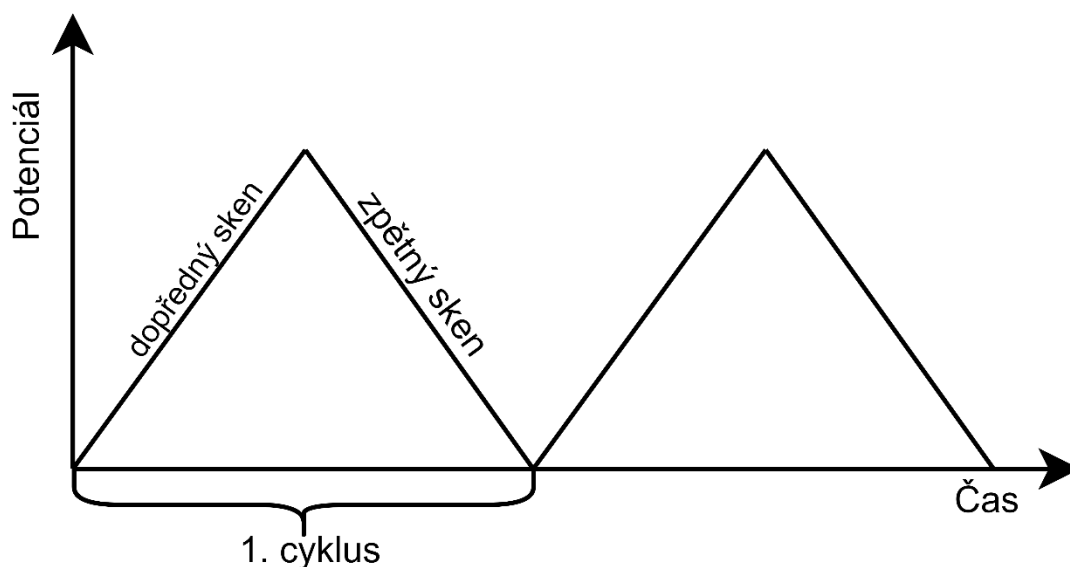
Jedním z reprezentativních pojiv pro Li-S články je polyethylenglykol (PEO). Oproti PVDF může být rozpuštěn v acetonitrilu (ACN) nebo v propylalkoholu, které jsou méně toxické a jednodušeji se vypařují než NMP. PEO má silnou afinitu k Li_2S a ostatním polysulfidovým řetězcům, což má za následek zlepšení životnosti lithium-sirných akumulátorů. Použitím kombinace PEO a PVP (polyvinylpyrrolidon) v sirné katodě v hmotnostním poměru 8:2 se znatelně dosáhne lepšího elektrochemického chování při specifické kapacitě přibližně 1000 mAh/g po 50 cyklech a vybíjecím proudem 0,2 C, použitím této kombinace se dosáhne kapacity na katodě 900 mAh/g. Kromě toho přidáním složky PVP do PEO pojiva je umožněno použití ve vodných systémech. Použitím samostatného PEO pojiva ve vodných suspenzích se složitě dosahuje dobré laminace, protože PEO je velmi viskózní. Přidáním PVP složky se dosáhne zlepšení ve viskozitě, protože PEO je známý jako polymerové změkčovadlo. Obecně mají pojiva ve vodných systémech dobré vlastnosti jako např. nízká cena, šetrnost k životnímu prostředí a snadnost inženýrství vodných procesů, které nezasahují do výhod sírových katod. [29]

Další vhodnou kombinací je použití SBR (butadien-styrenové kaučuky) se zahušťovadlem CMC (karboxymethylcelulóza) jako pojivo. Tato kombinace představuje silnou přilnavost k proudovému kolektoru. Pružná povaha SBR je výhodná pro zmírnění zatížení katody způsobené objemovou změnou během cyklování. Kromě této vlastnosti SBR-CMC pojivo přispívá ke zlepšení životnosti lithium-sírných akumulátorů. [29]

5 POUŽITÉ MĚŘÍCÍ METODY

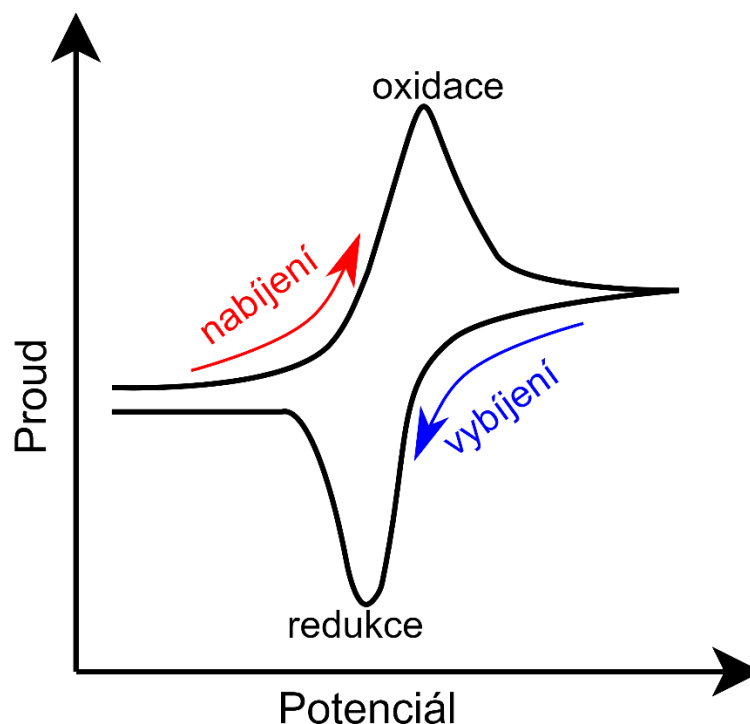
5.1 Cyklická voltametrie (CV)

Cyklická voltametrie je jedna z elektroanalytických metod pro získání informací ohledně elektrochemické reakce (např. kinetika přenosu náboje, chemické reakce, reverzibilita) elektrochemického systému (baterie). Při cyklické voltametii je zkoumána proudová odezva systému na změnu potenciálu vloženému na elektrodě, kdy je potenciál zvyšován lineárně od počátečního ke zlomovému potenciálu, tato část se nazývá dopředný sken. Pote se opačným způsobem lineárně snižuje potenciál z bodu zlomového k počátečnímu potenciálu, tato část se nazývá zpětný sken. Dopředný a zpětný sken poté tvoří jeden cyklus, kdy počáteční potenciál bývá zpravidla stejný jako koncový potenciál. Příklad průběhu potenciálu při cyklické voltametii je zobrazen na obrázku č. 10. Pro přesnější údaje je možné udělat více cyklů. Jako parametry této metody lze měnit potenciálové okno a skenovací rychlost. [30]



Obrázek 10: Průběh potenciálu při cyklické voltametii

Výsledkem cyklické voltametrie je závislost proudu protékající elektrochemickým systémem na změně potenciálu – voltamogram (viz obrázek č. 11) [30]



Obrázek 11: Příklad voltamogramu

5.2 Galvanostatické cyklování

Při použití galvanostatického cyklování se testovací elektrochemický systém podrobuje cyklickému nabíjení a vybíjení. Pomocí této metody lze např. zjistit kapacita, cyklovatelnost, stabilita a zatížitelnost článku. Principiálně metoda funguje tak, že se článek vybíjí/nabíjí konstantním proudem a zaznamenává se potenciál článku. Proud se volí ve formátu C, kdy C představuje takový proud, který nabije/vybije článek (jeho kapacitu) za jednu hodinu. Dále se proud volí jako násobek či podíl C, kdy např. 0,5C znamená nabití či vybití kapacity článku za dvě hodiny.

5.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Elektrochemická impedanční spektroskopie je jedna z dalších analytických metod pro zjištění elektrochemických vlastností (chemické děje, distribuce náboje) elektrochemických systémů. Na elektrodu je aplikován střídavý signál s malou amplitudou (v řádech jednotkách mV) s programově řízenou frekvencí (v intervalu od jednotek mHz až po jednotky MHz) a zkoumá se proudová odezva článku. Při průchodu proudem elektrochemickým článkem, dochází na elektrodách k polarizačním jevům, které brání průchodu proudu, kdy příčinou je rychlost některého z kroků elektrodového procesu. Příspěvky jednotlivých kroků elektrodového procesu si lze představit jako

základní elektrické prvky (rezistor, kapacitor a induktor), nebo jejich odporu/impedanci, které dle aktuálních podmínek v elektrochemické cele ovlivňuje velikost proudu procházející elektrodou. Elektrodu lze tedy popsat náhradním (ekvivalentním) elektrickým obvodem. Výstupem této metody je závislost imaginární a reálné složky impedance – Nynquistův graf, kde reálná složka impedance je nezávislá na frekvenci a imaginární složka je frekvenčně závislá. [31]

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

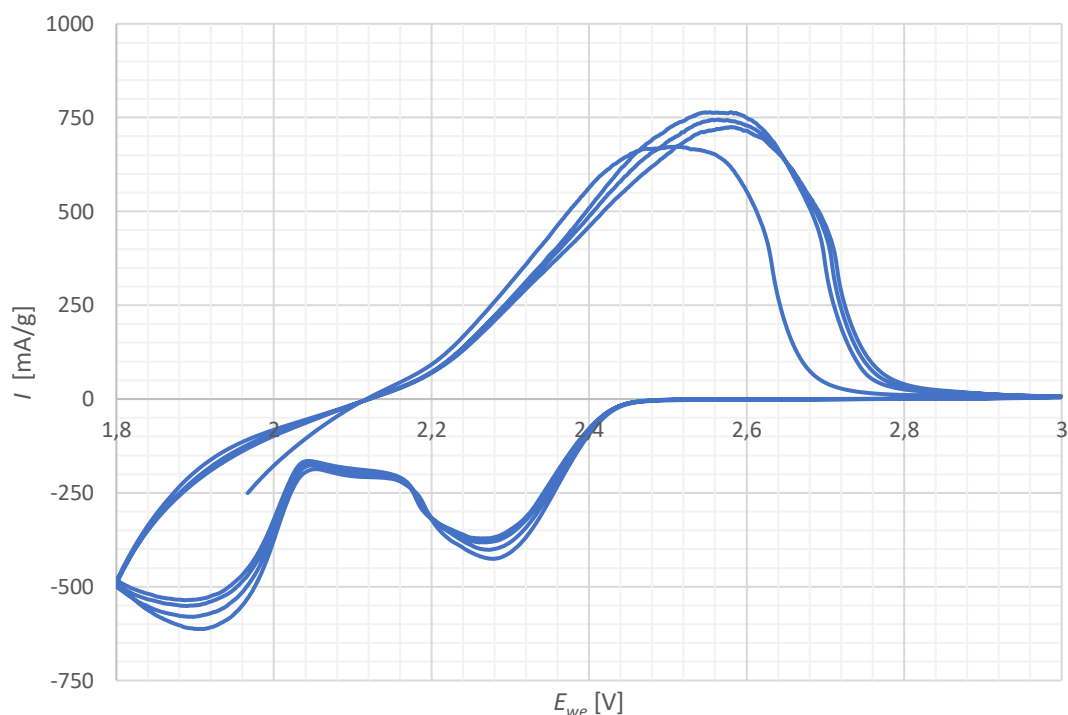
Experimentální část je věnována testování vlivu použitého pojiva na elektrochemické vlastnosti elektrody pro akumulátory Li-S. Byly připraveny elektrody s aktivním materiálem na bázi směsi síry a uhlíku v kombinaci s třemi typy pojiv. Následně byly testovány vlastnosti těchto elektrod pomocí elektrochemických metod popsanych výše. Elektrodová pasta byly tvořena ze směsi: síry (60 %), uhlík – Super P (30 %) a pojivo (10 %), kdy jako pojivo bylo použito v prvním případě PVDF (polyvinylidenfluorid) v kombinaci s rozpouštědlem NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone), v druhém případě ve vodě rozpustné pojivo PEO (polyethylenoxid), v třetím případě ve vodě rozpustné pojivo CMC (karboxymethylcelulóza) a ve čtvrtém případě rovněž vodou rozpustné pojivo caragenan. Takto vytvořené pasty byly míchány po dobu 24 hodin pomocí magnetické míchačky a následně nanášeny na hliníkovou folii. Takto vytvořené vrstvy byly vysušeny při teplotě 60°C po dobu 24 hodin a následně z nich byly vyseknuty diskové elektrody o průměru 18 mm. Takto připravené elektrody byly vloženy do rukavicového boxu a následně byly vloženy do elektrochemických testovacích cel. Jako protielektroda bylo využito kovové lithium a jako elektrolyt 0.25 M LiNO₃+0.7 M LITFSI - DME:DOL 2:1 napuštěný ve skleném separátoru. Takto vytvořené cely byly následně připojeny k potenciostatu a bylo zahájeno měření. Elektrody s pojivem na bázi PVDF byla označena S+Super P+PVDF, elektroda s PEO jako S+Super P+PEO, elektroda s CMC jako S+Super P+CMC a elektroda s caragenanem jako S+Super P+Caragenan.

6.1 1. vzorek: S+Super P+PVDF - referenční

Jako první měřicí metodou byl vzorek podroben cyklickou volametrií. Jak bylo zmíněno výše, cyklickou volametrií se zkoumá proudová odezva při změně napětí na pracovní elektrodě a výsledkem je voltamogram. Pro měření se provedly čtyři cykly, kdy bylo zvoleno potenciálové okno v rozsahu od 1,8 V do 3 V a skenovací rychlost 5 mV/s, 1 mV/s a 0,1 mV/s (obrázek č. 12).

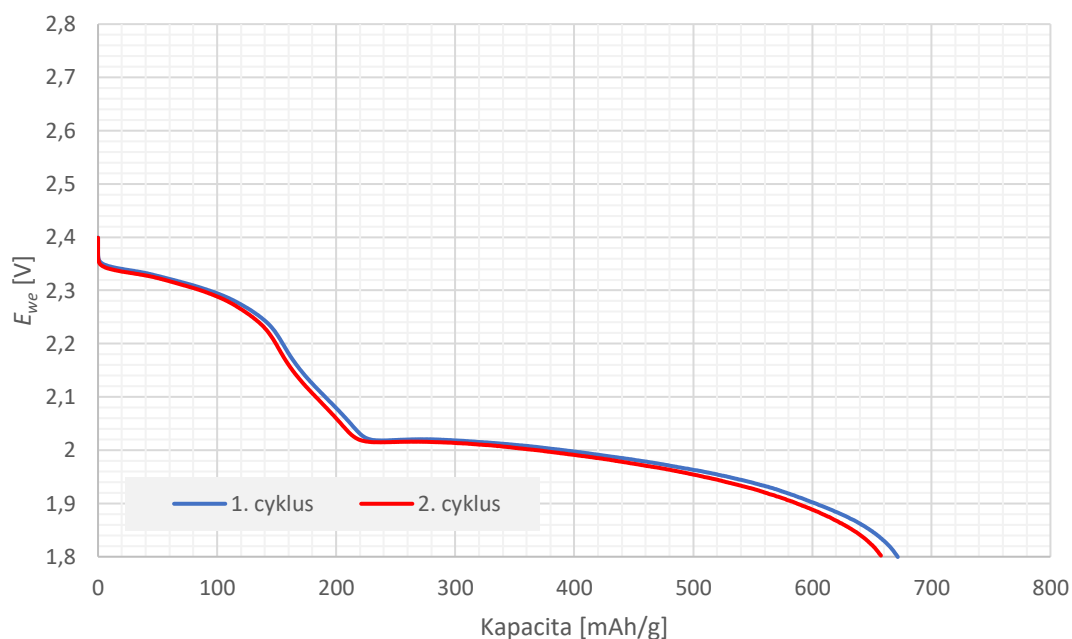
Z provedeného měření lze říci, že se zvyšující se rychlosti skenování je větší proudová odezva (je dosaženo vyšších hodnot), ale také vysoká skenovací rychlost způsobuje velké nepřesnosti ve vykreslení grafu. Proto pro podrobné vykreslení průběhu, tedy pro detailní zobrazení je vhodnější použít nižší rychlosti skenování, a proto pro odečítání hodnot byl pouze zvolen průběh se skenovací 0,1 mV/s v celé práci. Z obrázku č. 12 lze usoudit, že průběh je stabilní, protože se jednotlivé průběhy cyklů překrývají. U vybíjecí části si lze všimnout dvou vrcholů, jenž jsou typické pro lithno-sírné akumulátory, které jsou způsobeny tvorbou polysulfidů. První vybíjecí vrchol dosahuje hodnoty proudu -425,9 mA/g při potenciálu 2,28 V po prvním cyklu, po čtvrtém cyklu dosahuje hodnoty proudu -381,9 mA/g při potenciálu 2,26 V. Druhý vybíjecí vrchol

docílil hodnoty proudu $-612,9 \text{ mA/g}$ při potenciálu $1,90 \text{ V}$ po prvním cyklu, po čtvrtém cyklu dosahuje hodnoty proudu $-551,5 \text{ mA/g}$ při potenciálu $1,89 \text{ V}$. Nabíjecí vrchol dosahuje hodnoty proudu $764,3 \text{ mA/g}$ při potenciálu $2,58 \text{ V}$ po prvním cyklu, po čtvrtém cyklu dosahuje hodnoty proudu $724,9 \text{ mA/g}$ při potenciálu $2,58 \text{ V}$.



Obrázek 12: Voltamogram vzorku S+Super P+PVDF při skenovací rychlosti $0,1 \text{ mV/s}$

Následujícím krokem měření bylo pro určení reálné kapacity provedeno galvanostatické cyklování po dobu dvou cyklů nabíjecím/vybíjecím proudem $0,2C$ za předpokladu, že kapacita aktivního materiálu bude 1200 mAh/g . Potenciálové okno bylo nastaveno v rozmezí od $1,8 \text{ V}$ do $2,8 \text{ V}$. Průběh dvou vybíjecích cyklů je zobrazen na obrázku č. 13. Oba cykly se překrývají, což značí stabilitu elektrody. Na průběhu si lze povšimnout dvě relativně ustálená vybíjecí plata, kdy první ustálené plato je v potenciálovém rozmezí od $2,26 \text{ V}$ do $2,34 \text{ V}$ a druhé ustálené plato je v potenciálovém rozmezí od $1,85 \text{ V}$ do $2,02 \text{ V}$. Tyto ustálená plata odpovídají vrcholům z cyklické voltametrie. Vybíjecí kapacita aktivního materiálu v prvním cyklu je $671,7 \text{ mAh/g}$, v případě druhého cyklu je kapacita $657,6 \text{ mAh/g}$. Pomocí hodnoty kapacity druhého cyklu byl přepočítán vybíjecí/nabíjecí proud pro dlouhodobé cyklování.



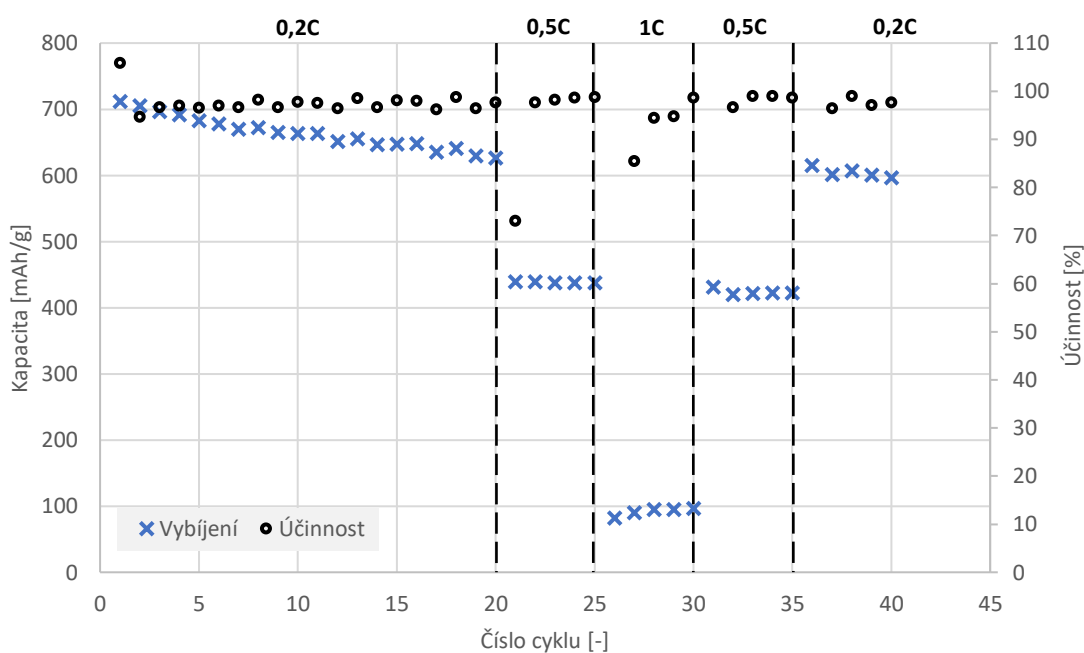
Obrázek 13: Vybíjecí cykly pro přepočet proudu pro dlouhodobé cyklování vzorku s pojivem PVDF

Jako následující měření probíhalo dlouhodobé cyklování, kdy bylo realizováno celkem 40 cyklů. Cyklování probíhalo pro nabíjecí a vybíjecí proudy 0,2C (20 cyklů), 0,5C (5 cyklů), 1C (5 cyklů), 0,5C (5 cyklů) a 0,2C (5 cyklů). Na obrázku č. 14 je zobrazen průběh cyklování pro jednotlivé zátěže. Cyklování začalo při proudu 0,2C pro 20 cyklů. Dosažená hodnota kapacity po prvním vybíjecím cyklu je 712,1 mAh/g. Po 20 cyklech se stejným proudem bylo dosaženo hodnoty kapacity 626,6 mAh/g, což představuje pokles o 12 % vůči počáteční kapacitě. Při následujícím kroku proběhlo 5 cyklů s proudem 0,5C. V posledním cyklu s tímto proudem bylo dosaženo hodnoty kapacity 438 mAh/g, což představuje pokles o 38,5 % vůči počáteční kapacitě. Pro dalších 5 cyklů byl použitý proud 1C. Při tomto zatížení výrazně klesla kapacita. V posledním cyklu s tímto proudem bylo dosaženo hodnoty kapacity 96,5 mAh/g, což představuje pokles o 86,4 % vůči počáteční kapacitě. V dalších krocích se opakovaně snižoval proud po 5 cyklech. Po prvním snížení proudu na hodnotu 0,5C došlo k návratu k podobným hodnotám kapacit při stejném zatížení jako předtím, stejně tak u zatížení 0,2C. Posledním snížením bylo na hodnotu proudu 0,2C, tedy na první hodnotu zatížení. Při použití tohoto proudu bylo dosaženo v posledním cyklu hodnoty kapacity 596,5 mAh/g, což představuje pokles o 16,2 % vůči počáteční kapacitě. V tabulce č. 2 jsou přehledně uvedeny hodnoty kapacit pro poslední cykly jednotlivých proudů. Na obrázku č. 15 je zobrazen průběh prvního vybíjecího cyklu pro proud 0,2C, 0,5C a 1C, kdy kromě poklesu kapacity došlo i ke snižování potenciálu dolního plata a to tak, že při nejvyšším zatížení dolní plato téměř zmizelo. Z hodnot z tabulky č. 2 a obrázku č. 14 a 15

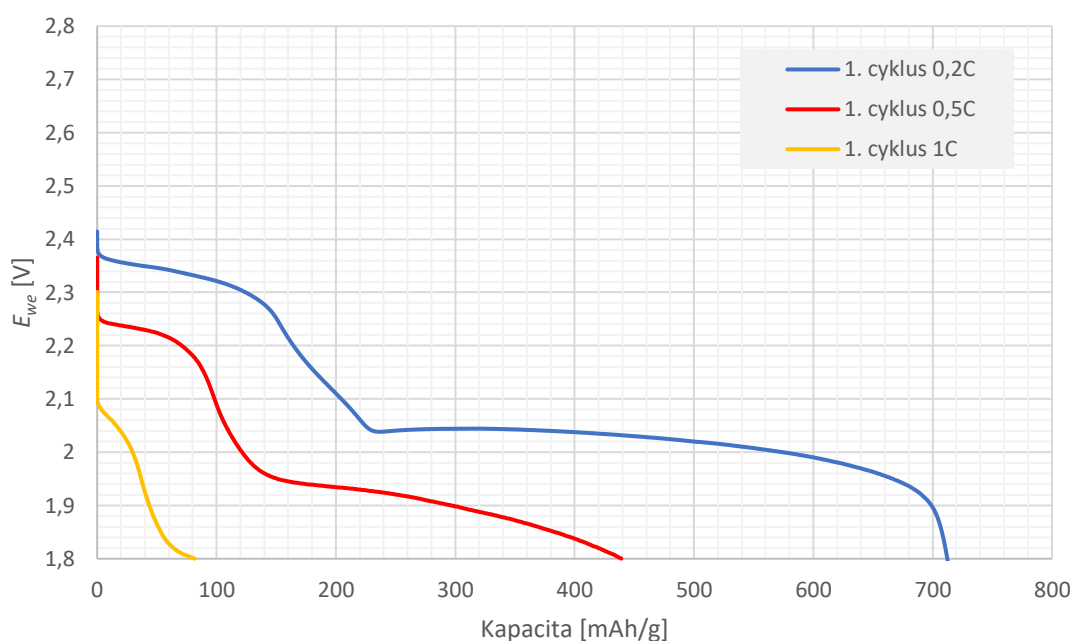
Ize říci, že kapacita byla relativně stabilní. Dá říci, že elektroda si vedla hůře ve vysoké zátěži. Dále se dá říci, že elektroda nebyla nejvyšším proudem poškozena, protože se snižujícím se proudem v následujících cyklech bylo dosaženo vyšších hodnot kapacity, tedy při snižování zatížení se kapacita vracela k hodnotám jako při předchozím cyklování.

Tabulka 2: Hodnoty dosažených kapacit pro poslední cykly proudů vzorku S+Super P+PVDF

Cyklus [-]	1	20	25	30	35	40
Kapacita _{vybíjení} [mAh/g]	712,1	626,6	438,0	96,5	422,0	596,5
Kapacita _{vybíjení} % [%]	100,0	88,0	61,5	13,6	59,3	83,8
Kapacita _{vybíjení} Δ% [%]	0,0	-12,0	-38,5	-86,4	-40,7	-16,2



Obrázek 14: Průběh galvanostatického cyklování vzorku S+Super P+PVDF

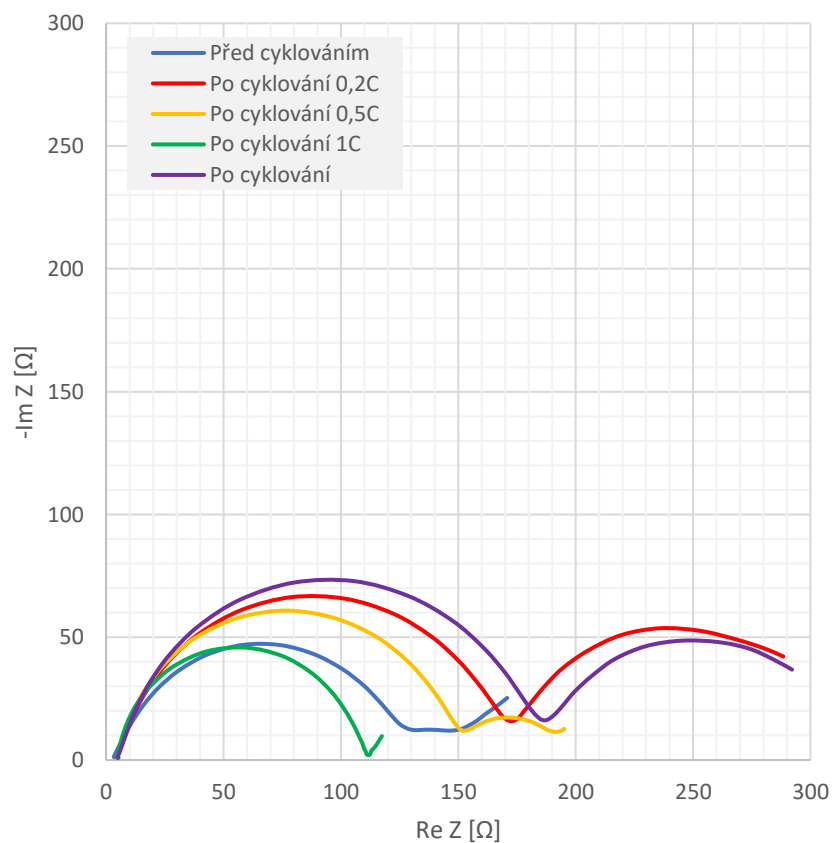


Obrázek 15: Průběh prvních vybíjecích cyklů proudů 0,2C, 0,5C a 1C vzorku S+Super P+PVDF

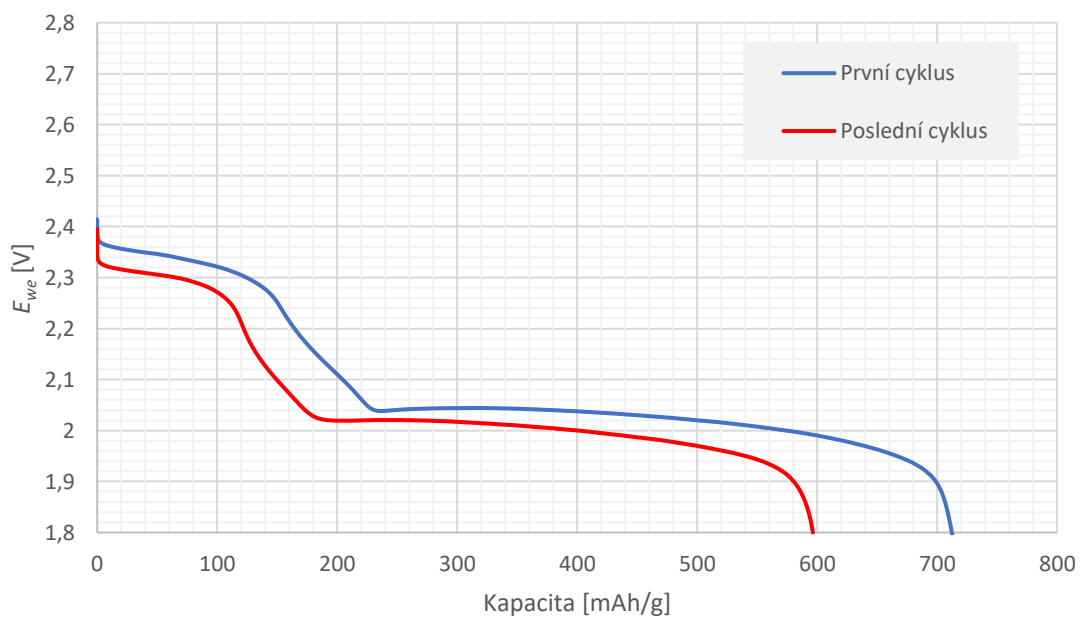
Poslední měřicí metodou je elektrochemická impedanční spektroskopie. Tato měřicí metoda byla provedena vždy před cyklováním určitého proudu a po něm. Na obrázku č. 16 jsou zobrazeny průběhy pro dobu před cyklováním, po cyklování proudů (0,2C, 0,5C a 1C) a po celém cyklování. Odečítanou hodnotou z grafu je odpor R_{ct} (charge transfer resistance), tedy odpor přenosu náboje. Před cyklováním byla hodnota tohoto odporu 143,9 Ω . Se zvyšující se proudem docházelo ke zvyšování odporu, pouze v případě největšího proudu 1C došlo ke snížení odporu na hodnotu 106,8 Ω , což představuje pokles o 25,8 % vůči hodnotě před cyklováním. Po celkovém cyklování byla hodnota odporu 181,6 Ω , což představuje zvýšení hodnoty odporu o 26,3 % vůči hodnotě před cyklováním, což je způsobeno degradací elektrody snížením kontaktu jednotlivých částic v elektrodě. V tabulce č. 3 jsou uvedeny hodnoty těchto odporů po cyklech jednotlivých proudů. Na obrázku č. 17 je zobrazen průběh prvního a posledního vybíjecího cyklu.

Tabulka 3: Hodnoty odporu R_{ct} vzorku S+Super P+PVDF

	R_{ct} [Ω]	$R_{ct\%}$ [%]	$R_{ct\Delta\%}$ [%]
Před cyklováním	143,9	100,0	0,0
Po cyklování 0,2C	168,5	117,1	17,1
Po cyklování 0,5C	148,1	103,0	3,0
Po cyklování 1C	106,8	74,2	-25,8
Po cyklování	181,6	126,3	26,3



Obrázek 16: Elektrochemická impedanční spektroskopie vzorku S+Super P+PVDF

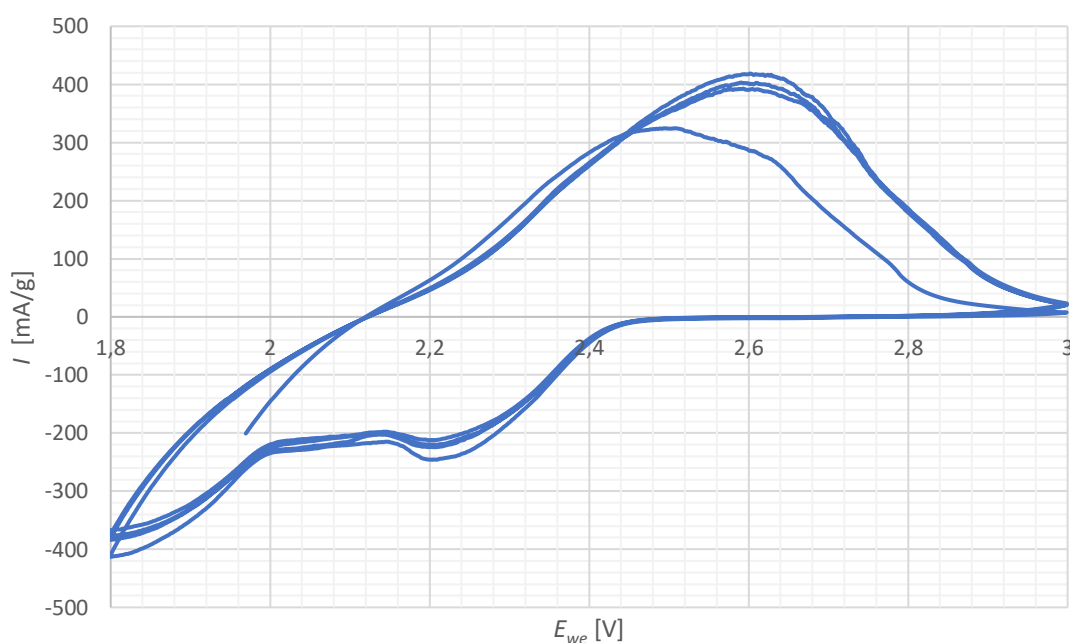


Obrázek 17 Průběh prvních a posledního vybíjecích cyklů vzorku S+Super P+PVDF

6.2 2. vzorek: S+Super P+PEO

Stejně jako u přechozího vzorku bude následující vzorek podroben jako první měřicí metodou cyklickou voltametrií. Pro měření se provedly čtyři cykly, kdy bylo zvoleno potenciálové okno v rozsahu od 1,8 V do 3 V a skenovací rychlost 5 mV/s, 1 mV/s a 0,1 mV/s (obrázek č. 18).

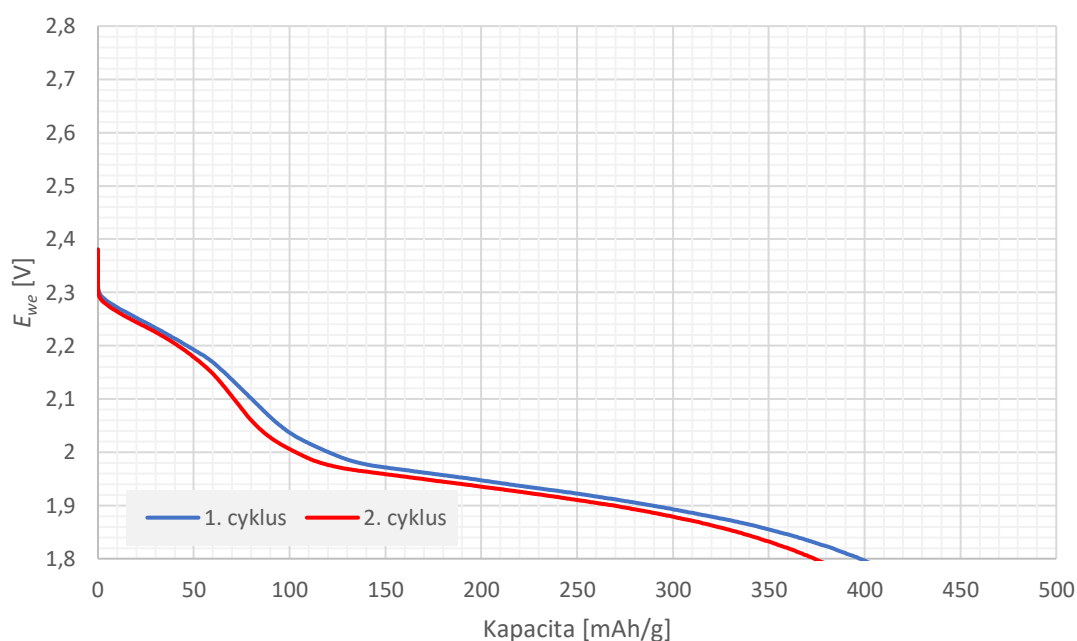
Z obrázku č. 18 lze usoudit, že je průběh stabilní, protože se jednotlivé průběhy cyklů překrývají. U vybíjecí části jsou přítomny ne tak rozeznatelné vrcholy jak u předchozího vzorku. První vybíjecí vrchol dosahuje hodnoty proudu -246,1 mA/g při potenciálu 2,2 V po prvním cyklu, po čtvrtém cyklu dosahuje hodnoty proudu -220,1 mA/g při potenciálu 2,21 V. Druhý vybíjecí vrchol dosahuje hodnoty proudu -413,1 mA/g při potenciálu 1,8 V po prvním cyklu, po čtvrtém cyklu dosahuje hodnoty proudu -376,8 mA/g při potenciálu 1,8 V. Nabíjecí vrchol dosahuje hodnoty proudu 418,7 mA/g při potenciálu 2,6 V po prvním cyklu, po čtvrtém cyklu dosahuje hodnoty proudu 392,7 mA/g při potenciálu 2,59 V.



Obrázek 18: Voltamogram vzorku S+Super P+PEO při skenovací rychlosti 0,1 mV/s

Následujícím krokem měření bylo pro určení reálné kapacity provedeno galvanostatické cyklování po dobu dvou cyklů nabíjecím/vybíjecím proudem 0,2C za předpokladu, že kapacita aktivního materiálu bude 1200 mAh/g. Potenciálové okno bylo nastaveno v rozmezí od 1,8 V do 2,8 V. Průběh dvou vybíjecích cyklů je zobrazen na obrázku č. 19. Oba cykly se překrývají, což značí stabilitu elektrody. Na průběhu si lze

povšimnout dvou plato, které nejsou tak ustálené jak v případě předchozího vzorku. První plato je v potenciálovém rozmezí od 2,18 V do 2,27 V a druhé plato je v potenciálovém rozmezí od 1,82 V do 1,92 V. Tyto plato odpovídají vrcholům z cyklické voltametrie. Vybíjecí kapacita aktivního materiálu v prvním cyklu je 397,3 mAh/g, v případě druhého cyklu je kapacita 373,5 mAh/g. Pomocí hodnoty kapacity druhého cyklu byl přepočítán vybíjecí/nabíjecí proud pro dlouhodobé cyklování.



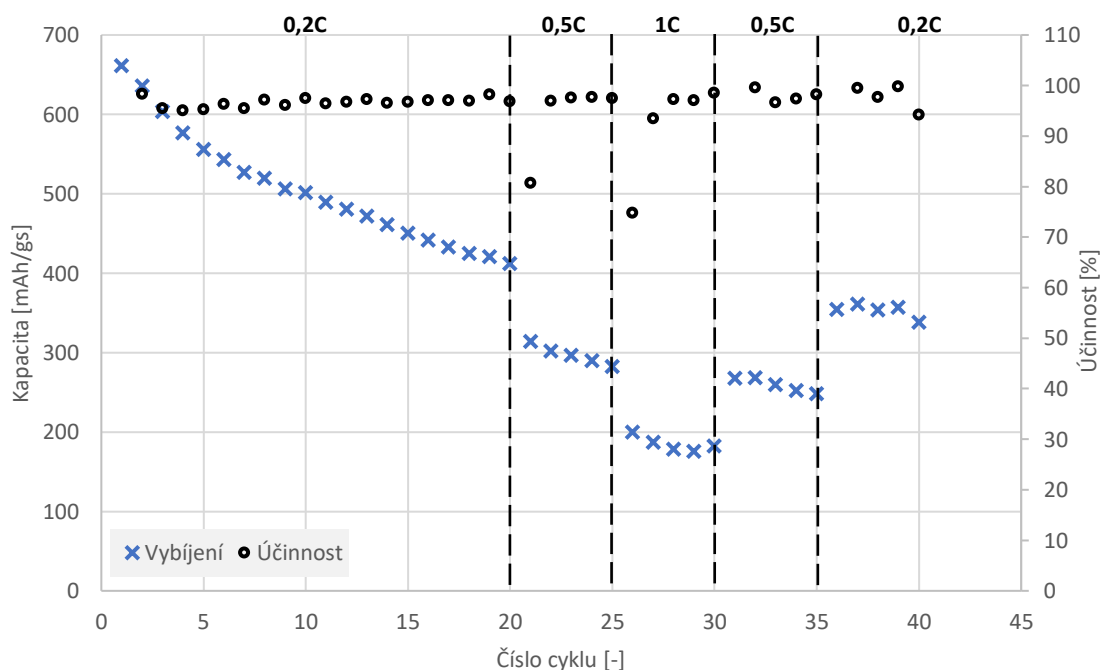
Obrázek 19: Vybíjecí cykly pro přepočet proudu pro dlouhodobé cyklování vzorku S+Super P+PEO

Jako následující měření probíhalo dlouhodobé cyklování, kdy bylo realizováno celkem 40 cyklů. Cyklování probíhalo pro nabíjecí a vybíjecí proudy 0,2C (20 cyklů), 0,5C (5 cyklů), 1C (5 cyklů), 0,5C (5 cyklů) a 0,2C (5 cyklů). Na obrázku č. 20 je zobrazen průběh cyklování pro jednotlivé zátěže. Cyklování začalo při proudu 0,2C pro 20 cyklů. Dosažená hodnota kapacity po prvním vybíjecím cyklu je 661,2 mAh/g. Po 20 cyklech se stejným proudem bylo dosaženo hodnoty kapacity 412 mAh/g, což představuje pokles o 37,7 % vůči počáteční kapacitě. Při následujícím kroku proběhlo 5 cyklů s proudem 0,5C. V posledním cyklu s tímto proudem bylo dosaženo hodnoty kapacity 282,5 mAh/g, což představuje pokles o 57,3 % vůči počáteční kapacitě. Pro dalších 5 cyklů byl použitý proud 1C. V posledním cyklu s tímto proudem bylo dosaženo hodnoty kapacity 182,6 mAh/g, což představuje pokles o 72,4 % vůči počáteční kapacitě. V dalších krocích se opakovaně snižoval proud po 5 cyklech. Po prvním snížení proudu na hodnotu 0,5C došlo k návratu k podobným hodnotám kapacit při stejném zatížení jako předtím, stejně tak u zatížení 0,2C. Následujícím snížením bylo na hodnotu proudu 0,2C. Při použití tohoto proudu bylo dosaženo v posledním cyklu hodnoty kapacity

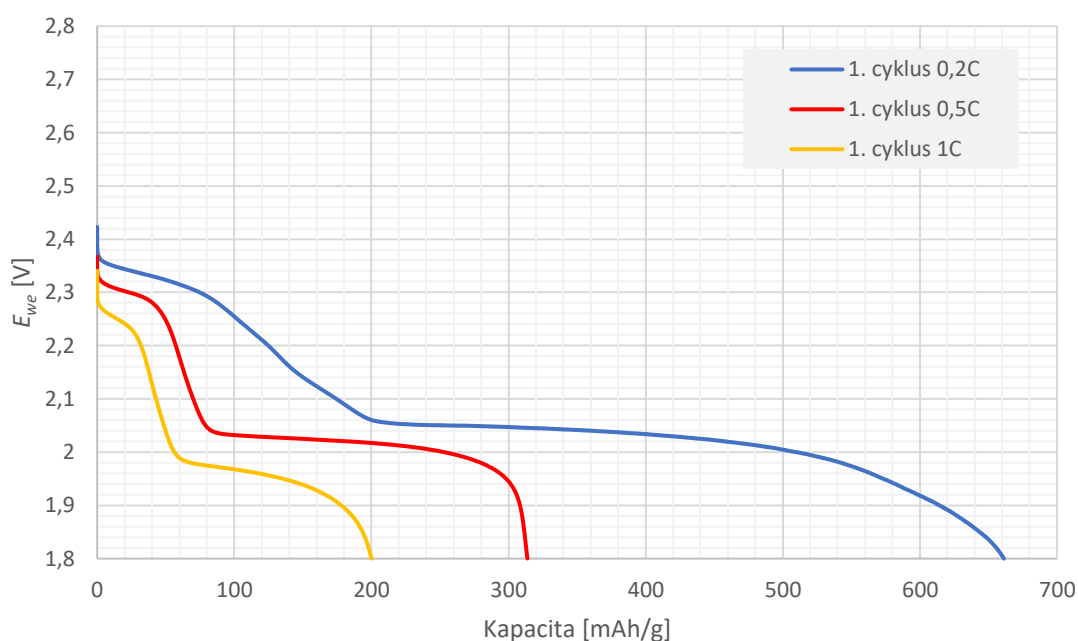
338,2 mAh/g, což představuje pokles o 48,9 % vůči počáteční kapacitě. V tabulce č. 4 jsou přehledně uvedeny hodnoty kapacit pro poslední cykly jednotlivých proudů. Na obrázku č. 21 je zobrazen průběh prvního vybíjecího cyklu pro proud 0,2C, 0,5C a 1C, kdy opět kromě poklesu kapacity došlo i ke snižování potenciálu dolního plata, kde u nejvyššího zatížení není příliš stabilní. Z hodnot z tabulky č. 4 a obrázku č. 20 a 21 lze říci, že kapacita není v porovnání s předchozím vzorkem tak stabilní (kapacita klesá strměji). V nejvyšší proudové zátěži si elektroda vede relativně dobře. Dále se dá říci, že elektroda nebyla nejvyšším proudem nevratně poškozena, po snížení proudu je dosaženo vyšší kapacity, tedy při snižování zatížení se kapacita vracela k hodnotám jako při předchozím cyklování.

Tabulka 4: Hodnoty dosažených kapacit pro poslední cykly proudů vzorku S+Super P+PEO

Cyklus [-]	1	20	25	30	35	40
Kapacita _{vybíjení} [mAh/g]	661,2	412,0	282,5	182,6	248,3	338,2
Kapacita _{vybíjení} % [%]	100,0	62,3	42,7	27,6	37,6	51,1
Kapacita _{vybíjení} Δ% [%]	0,0	-37,7	-57,3	-72,4	-62,4	-48,9



Obrázek 20: Průběh galvanostatického cyklování vzorku S+Super P+PEO

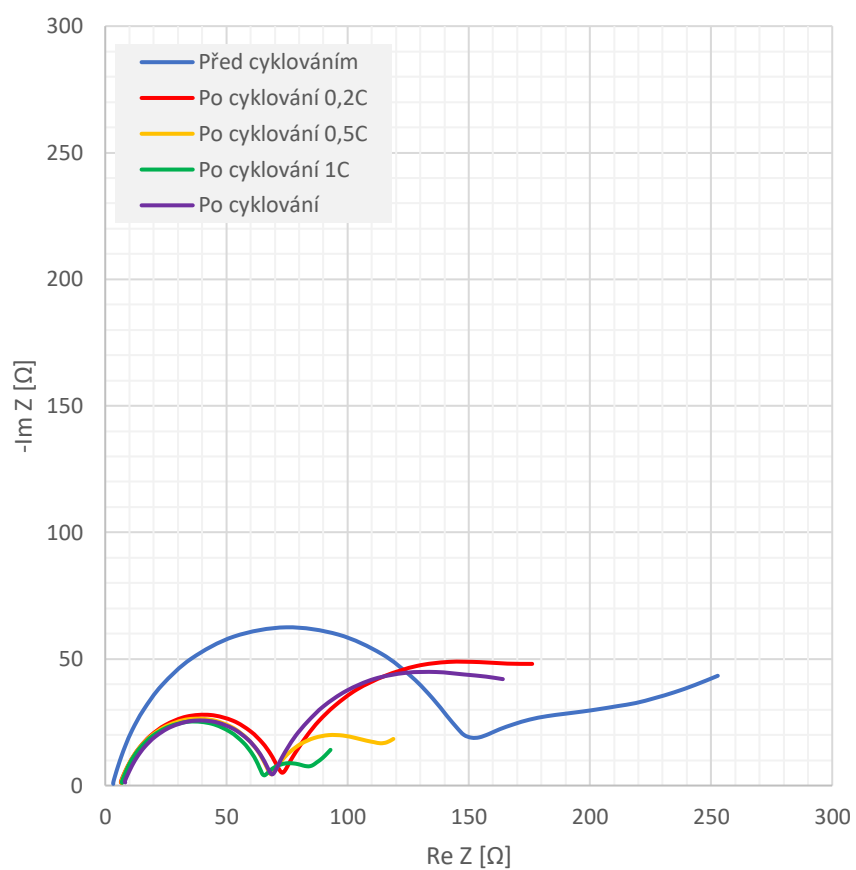


Obrázek 21: Průběh prvních vybíjecích cyklů proudů 0,2C, 0,5C a 1C S+Super P+PEO

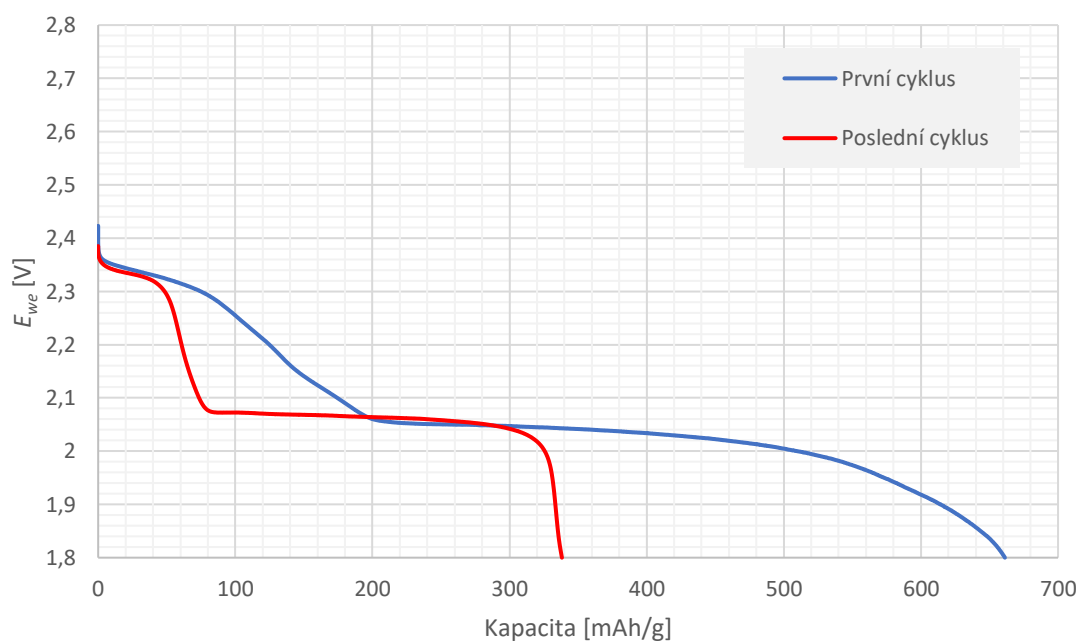
Poslední měřicí metodou je elektrochemická impedanční spektroskopie. Tato měřicí metoda byla provedena vždy před cyklováním určitého proudu a po něm. Na obrázku č. 22 jsou zobrazeny průběhy pro dobu před cyklováním, po cyklování proudů (0,2C, 0,5C a 1C) a po celém cyklování. Odečítanou hodnotou z grafu je odpor R_{ct} (charge transfer resistance), tedy odpor přenosu náboje. Před cyklováním byla hodnota tohoto odporu 147,9 Ω . Se zvyšující se proudem docházelo ke snižování odporu v rozsahu od 55 % do 60 %. Po celkovém cyklování byla hodnota odporu 60,7 Ω , což představuje snížení hodnoty odporu o 59 % vůči hodnotě před cyklováním. I přes to, že se hodnota odporu snižovala a zároveň se snižovala hodnota kapacity lze usoudit, že došlo ke ztrátě aktivního materiálu. V tabulce č. 5 jsou uvedeny hodnoty těchto odporů po cyklech jednotlivých proudů. Na obrázku č. 23 je zobrazen průběh prvního a posledního vybíjecího cyklu. Podle obrázku lze říct, že druhé vybíjecí plato po cyklování má vyšší potenciál a na konci vybíjení je ostrý pokles potenciálu, což svědčí o poklesu vnitřního odporu viz tabulka č. 5.

Tabulka 5: Hodnoty odporu R_{ct} vzorku S+Super P+PEO

	R_{ct} [Ω]	$R_{ct}\%$ [%]	$R_{ct\Delta}\%$ [%]
Před cyklováním	147,9	100,0	0,0
Po cyklování 0,2C	66,5	44,9	-55,1
Po cyklování 0,5C	61,8	41,8	-58,2
Po cyklování 1C	58,8	39,7	-60,3
Po cyklování	60,7	41,0	-59,0



Obrázek 22: Elektrochemická impedanční spektroskopie vzorku S+Super P+PEO

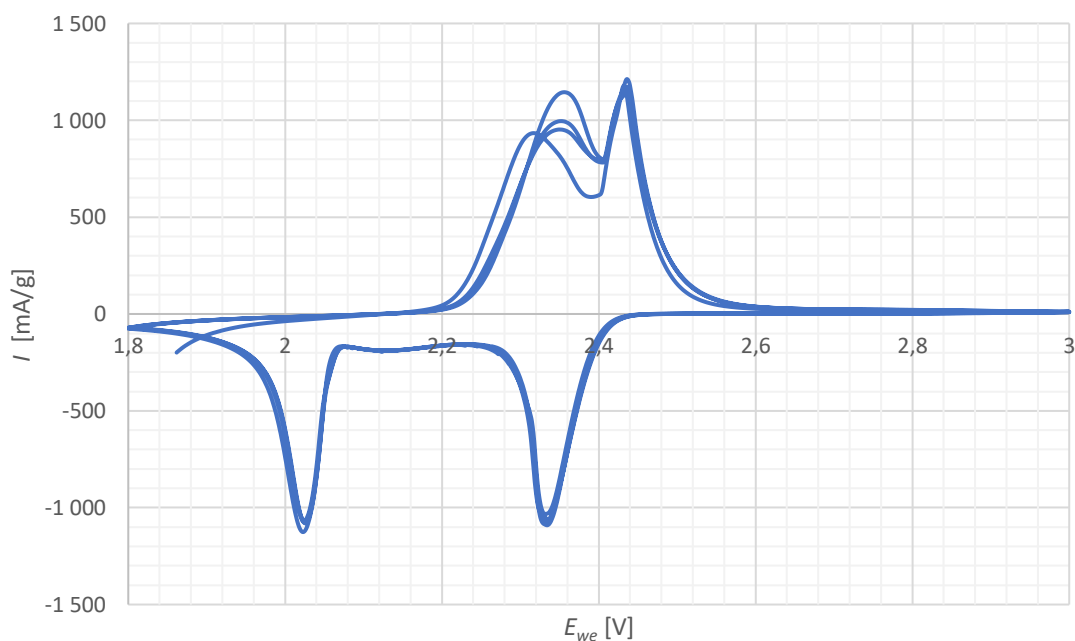


Obrázek 23: Průběh prvních a posledního vybíjecích cyklů vzorku S+Super P+PEO

6.3 3. vzorek: S+Super P+CMC

Stejně jako u přechozích vzorků bude následující vzorek podroben jako první měřící metodou cyklickou voltametrií. Pro měření se provedly čtyři cykly, kdy bylo zvoleno potenciálové okno v rozsahu od 1,8 V do 3 V a skenovací rychlost 5 mV/s, 1 mV/s a 0,1 mV/s (obrázek č. 24).

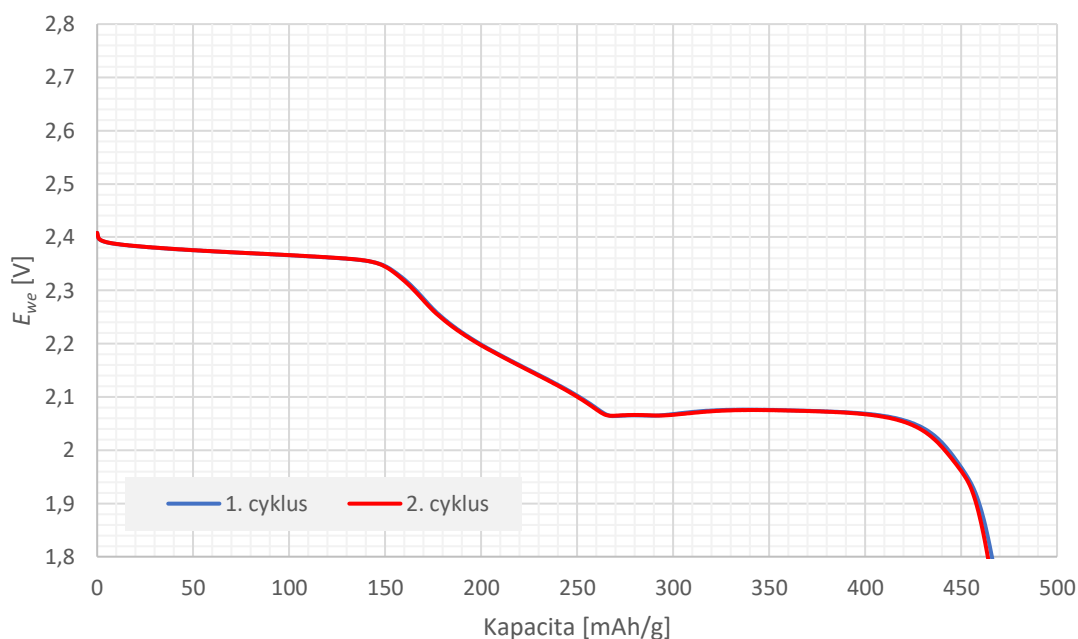
Z obrázku č. 24 lze usoudit, že je průběh stabilní, protože se jednotlivé průběhy cyklů překrývají. U vybíjecí části si lze všimnout dvou vrcholů a stejně tak u nabíjecí části. Oproti elektrodě s pojivem PVDF jsou vrcholy ostré a dobře vykreslené. První vybíjecí vrchol dosahuje hodnoty proudu -1061 mA/g při potenciálu 2,34 V po prvním cyklu, po čtvrtém cyklu docílil hodnoty proudu -1091 mA/g při potenciálu 2,33 V. Druhý vybíjecí vrchol dosahuje proudu -1126 mA/g při potenciálu 2,02 V po prvním cyklu, po čtvrtém cyklu docílil hodnoty proudu -1080 mA/g při potenciálu 2,03 V. První nabíjecí vrchol docílil hodnoty proudu 1213 mA/g při potenciálu 2,44 V po prvním cyklu, po čtvrtém cyklu dosahuje hodnoty proudu 1156 mA/g při potenciálu 2,44 V. Druhý nabíjecí vrchol dosahuje proudu 1145 mA/g při potenciálu 2,36 V po prvním cyklu, po čtvrtém cyklu dosahuje hodnoty proudu 952,4 mA/g při potenciálu 2,35 V.



Obrázek 24: Voltamogram vzorku S+Super P+CMC při skenovací rychlosti 0,1 mV/s

Následujícím krokem měření bylo pro určení reálné kapacity provedeno galvanostatické cyklování po dobu dvou cyklů nabíjecím/vybíjecím proudem 0,2C za předpokladu, že kapacita aktivního materiálu bude 1200 mAh/g. Potenciálové okno bylo nastaveno v rozmezí od 1,8 V do 2,8 V. Průběh dvou vybíjecích cyklů je zobrazen na obrázku č. 25. Oba cykly se překrývají, což značí stabilitu elektrody. Na průběhu si lze

povšimnout dvou ustálených plato, kdy první ustálené plato je v potenciálovém rozmezí od 2,34 V do 2,39 V a druhé plato je v potenciálovém rozmezí od 2,05 V do 2,06 V. Tyto úrovně odpovídají vrcholům z cyklické voltametrie. Vybíjecí kapacita aktivního materiálu v prvním cyklu je 466,1 mAh/g, v případě druhého cyklu je kapacita 464,3 mAh/g. Pomocí hodnoty kapacity druhého cyklu byl přepočítán vybíjecí/nabíjecí proud pro dlouhodobé cyklování.



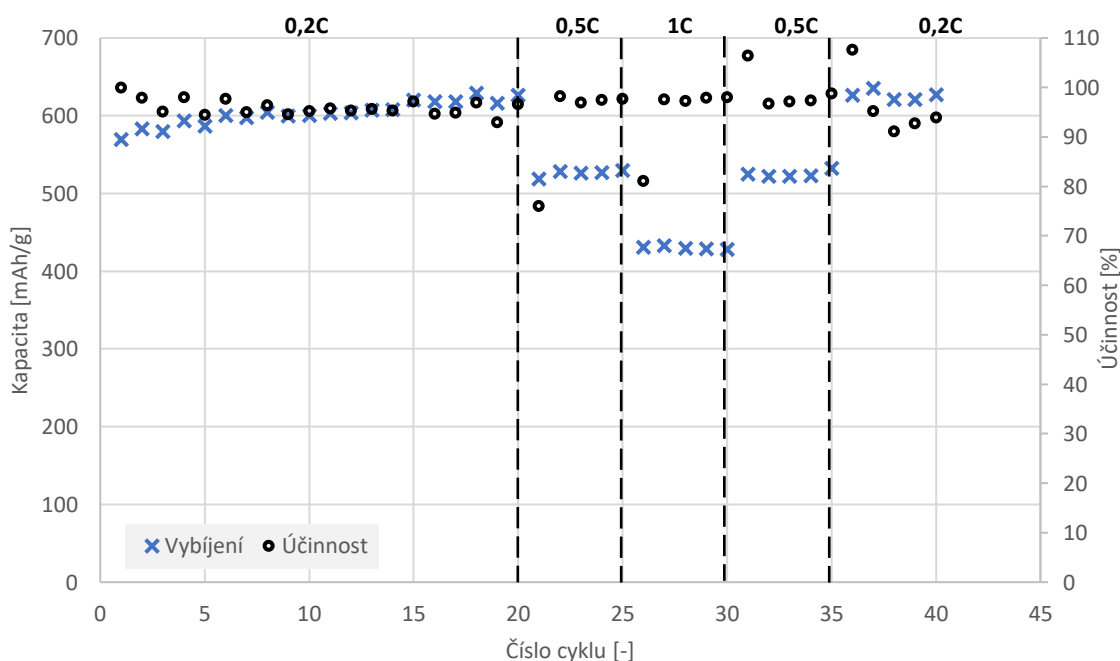
Obrázek 25: Vybíjecí cykly pro přepočet proudu pro dlouhodobé cyklování vzorku S+Super P+CMC

Jako následující měření probíhalo dlouhodobé cyklování, kdy bylo realizováno celkem 40 cyklů. Cyklování probíhalo pro nabíjecí a vybíjecí proudy 0,2C (20 cyklů), 0,5C (5 cyklů), 1C (5 cyklů), 0,5C (5 cyklů) a 0,2C (5 cyklů). Na obrázku č. 26 je zobrazen průběh cyklování pro jednotlivé zátěže. Cyklování začalo při proudu 0,2C pro 20 cyklů. Dosažená hodnota kapacity po prvním vybíjecím cyklu je 565,5 mAh/g. Po 20 cyklech se stejným proudem bylo dosaženo hodnoty kapacity 626 mAh/g, což představuje nárůst o 9,9 % vůči počáteční kapacitě. Při následujícím kroku proběhlo 5 cyklů s proudem 0,5C. V posledním cyklu s tímto proudem bylo dosaženo hodnoty kapacity 529,5 mAh/g, což představuje pokles o 7 % vůči počáteční kapacitě. Pro dalších 5 cyklů byl použitý proud 1C. V posledním cyklu s tímto proudem bylo dosaženo hodnoty kapacity 427,9 mAh/g, což představuje pokles o 24,9 % vůči počáteční kapacitě. V dalších krocích se opakovaně snižoval proud po 5 cyklech. Po prvním snížení proudu na hodnotu 0,5C došlo k návratu k podobným hodnotám kapacit při stejném zatížení jako předtím, stejně tak u zatížení 0,2C. Následujícím snížením bylo na hodnotu proudu 0,2C. Při použití tohoto proudu bylo dosaženo v posledním cyklu hodnoty kapacity

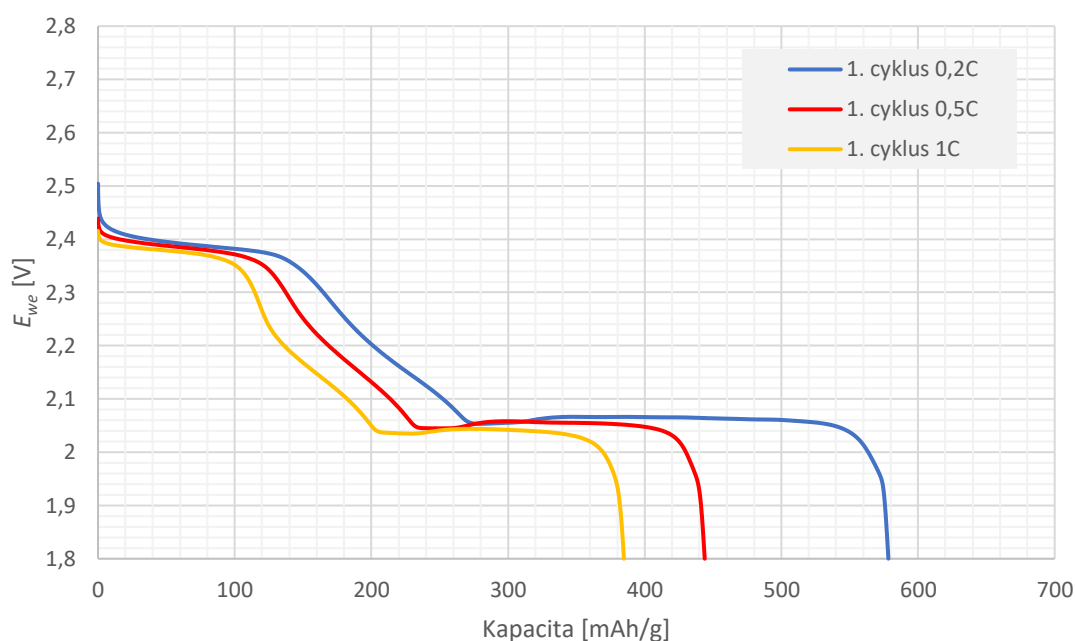
626,7 mAh/g, což představuje nárůst o 10 % vůči počáteční kapacitě. V tabulce č. 6 jsou přehledně uvedeny hodnoty kapacit pro poslední cykly jednotlivých proudů. Na obrázku č. 27 je zobrazen průběh prvního vybíjecího cyklu pro proud 0,2C, 0,5C a 1C, kdy kromě poklesu kapacity došlo i ke snižování potenciálu dolního plata velmi málo, tudíž byl potenciál velmi stabilní. Z hodnot z tabulky č. 6 a obrázku č. 26 a 27 lze říci, že kapacita byla velmi stabilní. Dá říci, že elektroda si vedla velmi dobře ve vysoké zátěži. Dále se dá říci, že elektroda nebyla nejvyšším proudem poškozena, protože se snižujícím se proudem v následujících cyklech bylo dosaženo vyšších hodnot kapacity, tedy opět při snižování zatížení se kapacita vracela k hodnotám jako při předchozím cyklování. Na konci cyklování bylo dosaženo dokonce větší kapacity než na začátku cyklování.

Tabulka 6: Hodnoty dosažených kapacit pro poslední cykly proudů vzorku S+Super P+CMC

Cyklus [-]	1	20	25	30	35	40
Kapacita _{vybíjení} [mAh/g]	569,5	626,0	529,5	427,9	532,1	626,7
Kapacita _{vybíjení} % [%]	100,0	109,9	93,0	75,1	93,4	110,0
Kapacita _{vybíjení} Δ% [%]	0,0	9,9	-7,0	-24,9	-6,6	10,0



Obrázek 26: Průběh galvanostatického cyklování vzorku S+Super P+CMC

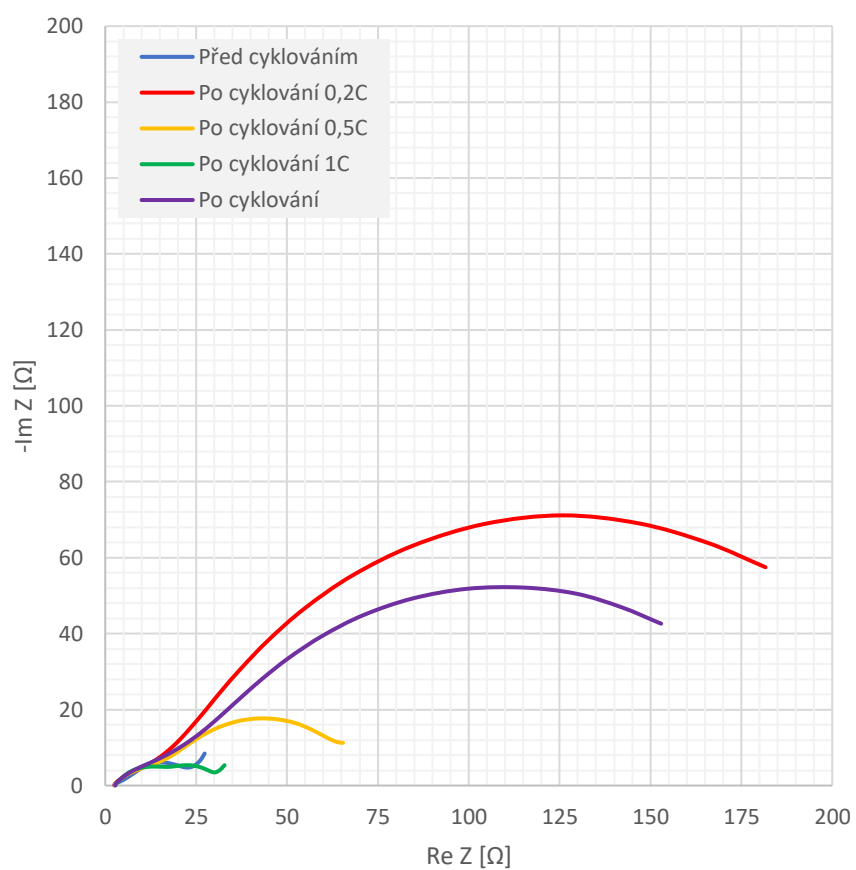


Obrázek 27: Průběh prvních vybíjecích cyklů proudů 0,2C, 0,5C a 1C S+Super P+CMC

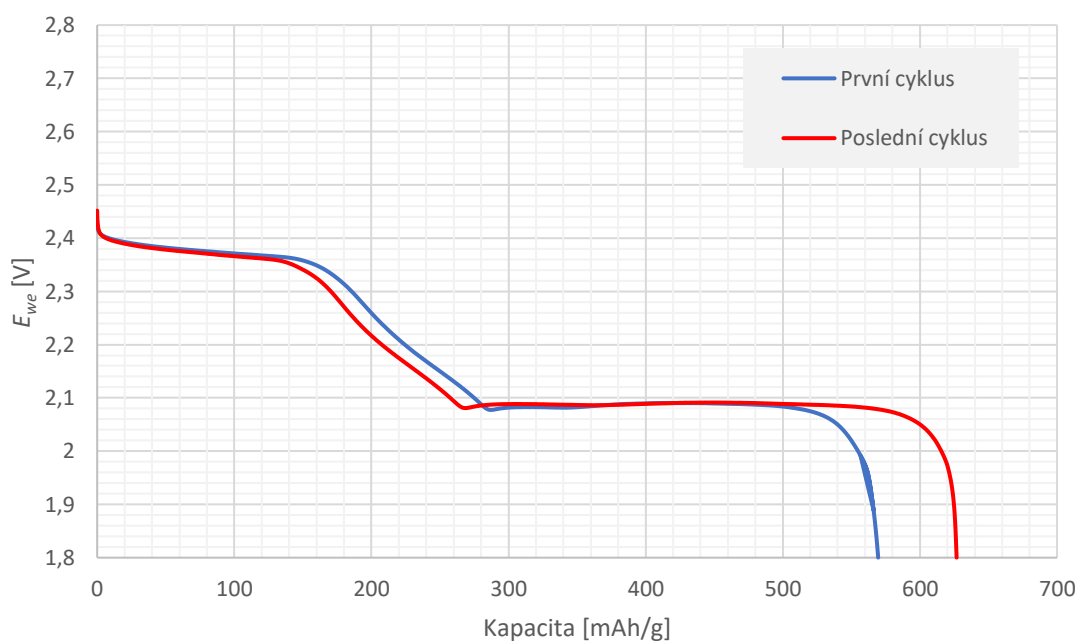
Poslední měřicí metodou je elektrochemická impedanční spektroskopie. Tato měřicí metoda byla provedena vždy před cyklováním určitého proudu a po něm. Na obrázku č. 28 jsou zobrazeny průběhy pro dobu před cyklováním, po cyklování proudů (0,2C, 0,5C a 1C) a po celém cyklování. Odečítanou hodnotou z grafu je odpor R_{ct} (charge transfer resistance), tedy odpor přenosu náboje. Před cyklováním byla hodnota tohoto odporu 2,5 Ω . Se zvyšující se proudem docházelo ke zvyšování hodnoty odporu v rozsahu od 7 Ω do 14 Ω . Po celkovém cyklování byla hodnota odporu 9,9 Ω , což představuje zvýšení hodnoty odporu o 298,4 % vůči hodnotě před cyklováním. V tabulce č. 7 jsou uvedeny hodnoty těchto odporů po cyklech jednotlivých proudů. Na obrázku č. 29 je zobrazen průběh prvního a posledního vybíjecího cyklu. Podle obrázku lze říct, že sice došlo k poklesu kapacity na vyšším vybíjecím platu po cyklování, ale hodnota kapacity na dolním platu se zvýšila na rozdíl od všech ostatních vzorků.

Tabulka 7: Hodnoty odporu R_{ct} vzorku S+Super P+CMC

	R_{ct} [Ω]	$R_{ct}\%$ [%]	$R_{ct\Delta}\%$ [%]
Před cyklováním	2,5	100,0	0,0
Po cyklování 0,2C	7,0	280,8	180,8
Po cyklování 0,5C	10,0	403,1	303,1
Po cyklování 1C	14,1	568,6	468,6
Po cyklování	9,9	398,4	298,4



Obrázek 28: Elektrochemická impedanční spektroskopie vzorku S+Super P+CMC

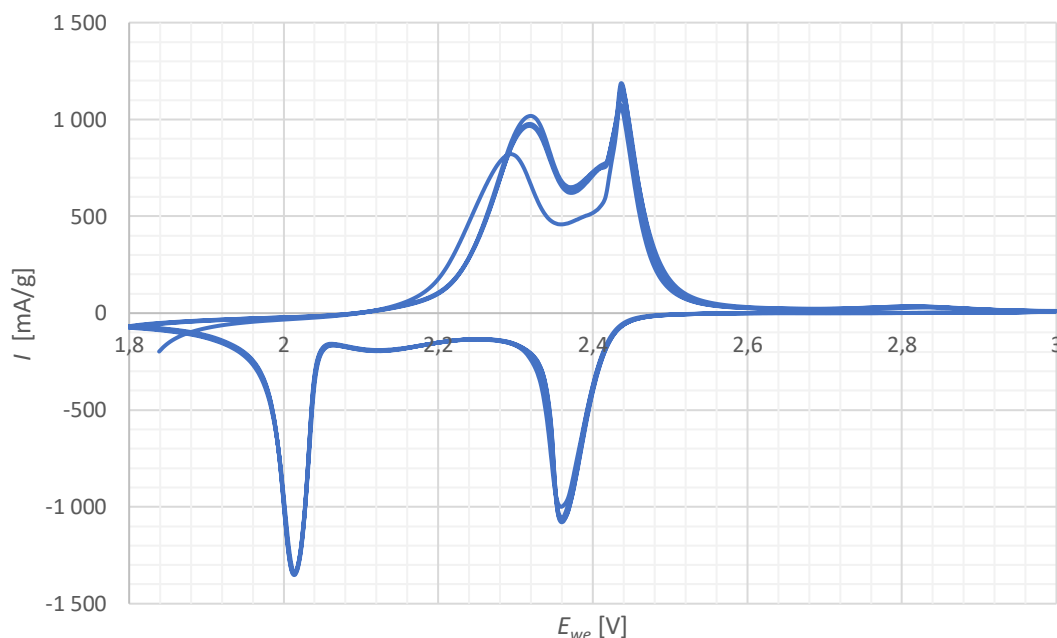


Obrázek 29: Průběh prvních a posledního vybíjecích cyklů vzorku S+Super P+CMC

6.4 4. vzorek: S+Super P+Caragenan

Stejně jako u přechozích vzorků bude následující vzorek podroben jako první měřicí metodou cyklickou volametrií. Pro měření se provedly čtyři cykly, kdy bylo zvoleno potenciálové okno v rozsahu od 1,8 V do 3 V a skenovací rychlost 5 mV/s, 1 mV/s a 0,1 mV/s (obrázek č. 30).

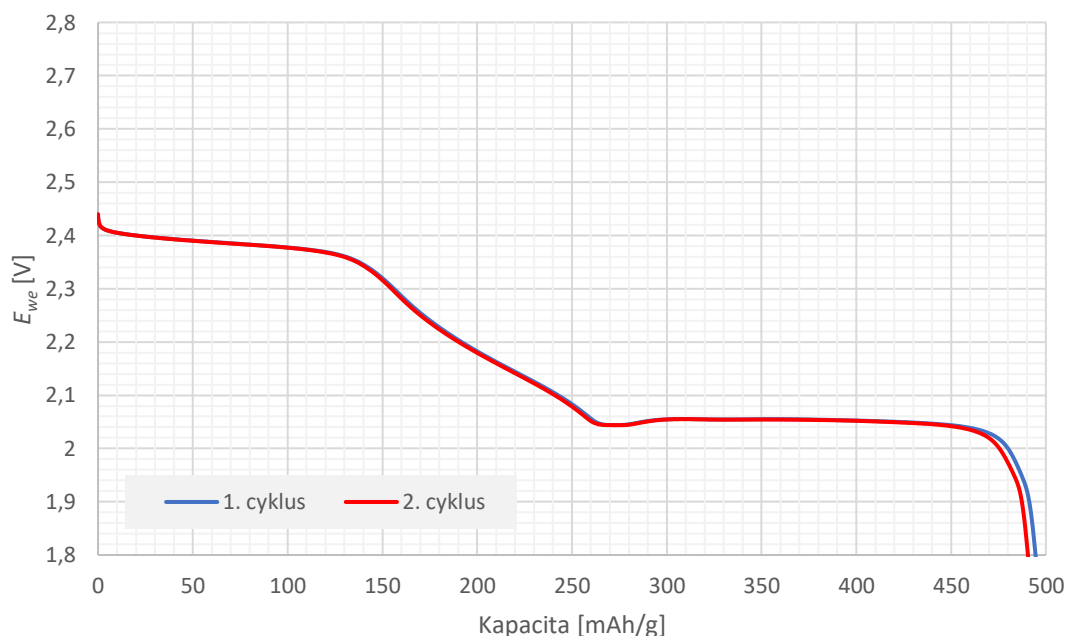
Z obrázku č. 30 lze usoudit, že je průběh stabilní, protože se jednotlivě průběhy cyklů překrývají s mírným posunem vrcholů. U vybíjecí části si lze všimnout dvou vrcholů a stejně tak u nabíjecí části. První vybíjecí vrchol dosahuje hodnoty proudu -999,5 mA/g při potenciálu 2,36 V po prvním cyklu, po čtvrtém cyklu dosahuje hodnoty proudu -1071 mA/g při potenciálu 2,36 V. Druhý vybíjecí vrchol dosahuje hodnoty proudu -1339 mA/g při potenciálu 2,01 V po prvním cyklu, po čtvrtém cyklu dosahuje hodnoty proudu -1352 mA/g při potenciálu 2,01 V. První nabíjecí vrchol dosahuje hodnoty proudu 1187 mA/g při potenciálu 2,44 V po prvním cyklu, po čtvrtém cyklu dosahuje hodnoty proudu 1129 mA/g při potenciálu 2,44 V. Druhý nabíjecí vrchol dosahuje hodnoty proudu 1018 mA/g při potenciálu 2,32 V po prvním cyklu, po čtvrtém cyklu dosahuje hodnoty proudu 966,5 mA/g při potenciálu 2,32 V.



Obrázek 30: Voltamogram vzorku S+Super P+Caragenan při skenovací rychlosti 0,1 mV/s

Následujícím krokem měření bylo pro určení reálné kapacity provedeno galvanostatické cyklování po dobu dvou cyklů nabíjecím/vybíjecím proudem 0,2C za předpokladu, že kapacita aktivního materiálu bude 1200 mAh/g. Potenciálové okno bylo

nastaveno v rozmezí od 1,8 V do 2,8 V. Průběh dvou vybíjecích cyklů je zobrazen na obrázku č. 31. Oba cykly se překrývají, což značí stabilitu elektrody. Na průběhu si lze povšimnout dvou ustálených plato, kdy první ustálené plato je v potenciálovém rozmezí od 2,36 V do 2,41 V a druhé plato je v potenciálovém rozmezí od 2,03 V do 2,04 V. Tyto plato odpovídají vrcholům z cyklické voltametrie. Vybíjecí kapacita aktivního materiálu v prvním cyklu je 494,6 mAh/g, v případě druhého cyklu je kapacita 490,5 mAh/g. Pomocí hodnoty kapacity druhého cyklu byl přepočítán vybíjecí/nabíjecí proud pro dlouhodobé cyklování.



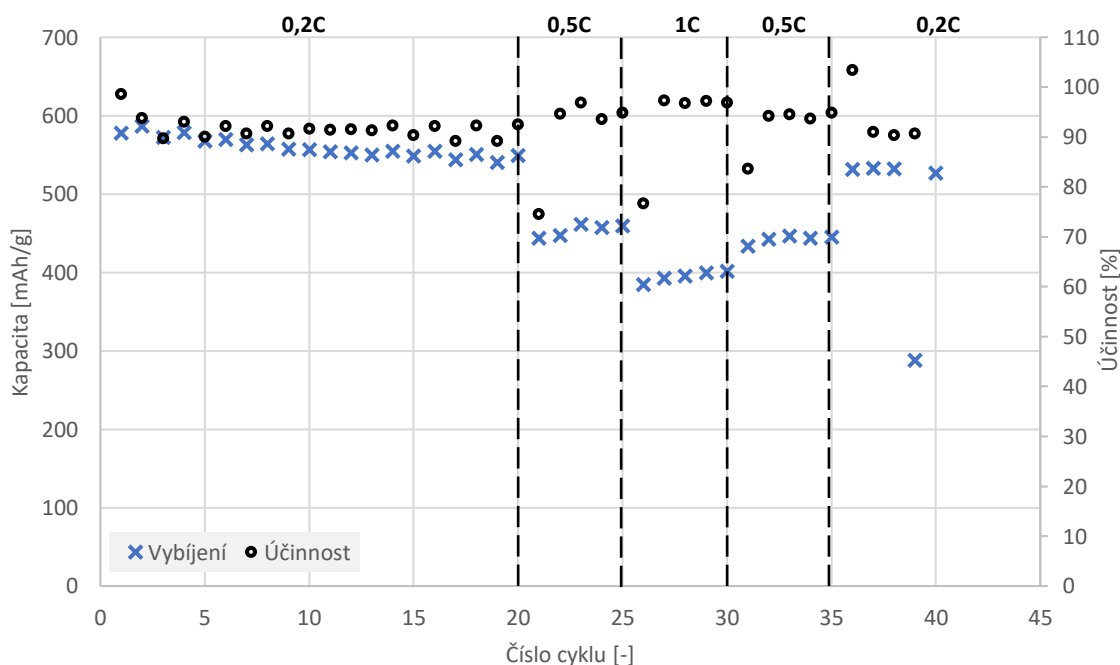
Obrázek 31: Vybíjecí cykly pro přepočet proudu pro dlouhodobé cyklování vzorku S+Super P+Caragenan

Jako následující měření probíhalo dlouhodobé cyklování, kdy bylo realizováno celkem 40 cyklů. Cyklování probíhalo pro nabíjecí a vybíjecí proudy 0,2C (20 cyklů), 0,5C (5 cyklů), 1C (5 cyklů), 0,5C (5 cyklů) a 0,2C (5 cyklů). Na obrázku č. 32 je zobrazen průběh cyklování pro jednotlivé zátěže. Cyklování začalo při proudu 0,2C pro 20 cyklů. Dosažená hodnota kapacity po prvním vybíjecím cyklu je 578,3 mAh/g. Po 20 cyklech se stejným proudem bylo dosaženo hodnoty kapacity 549,2 mAh/g, což představuje pokles o 5 % vůči počáteční kapacitě. Při následujícím kroku proběhlo 5 cyklů s proudem 0,5C. V posledním cyklu s tímto proudem bylo dosaženo hodnoty kapacity 459,7 mAh/g, což představuje pokles o 20,5 % vůči počáteční kapacitě. Pro dalších 5 cyklů byl použitý proud 1C. V posledním cyklu s tímto proudem bylo dosaženo hodnoty kapacity 401,5 mAh/g, což představuje pokles o 30,6 % vůči počáteční kapacitě. Po prvním snížení proudu na hodnotu 0,5C došlo k návratu k podobným hodnotám kapacit při stejném zatížení jako předtím, stejně tak u zatížení 0,2C. Následujícím

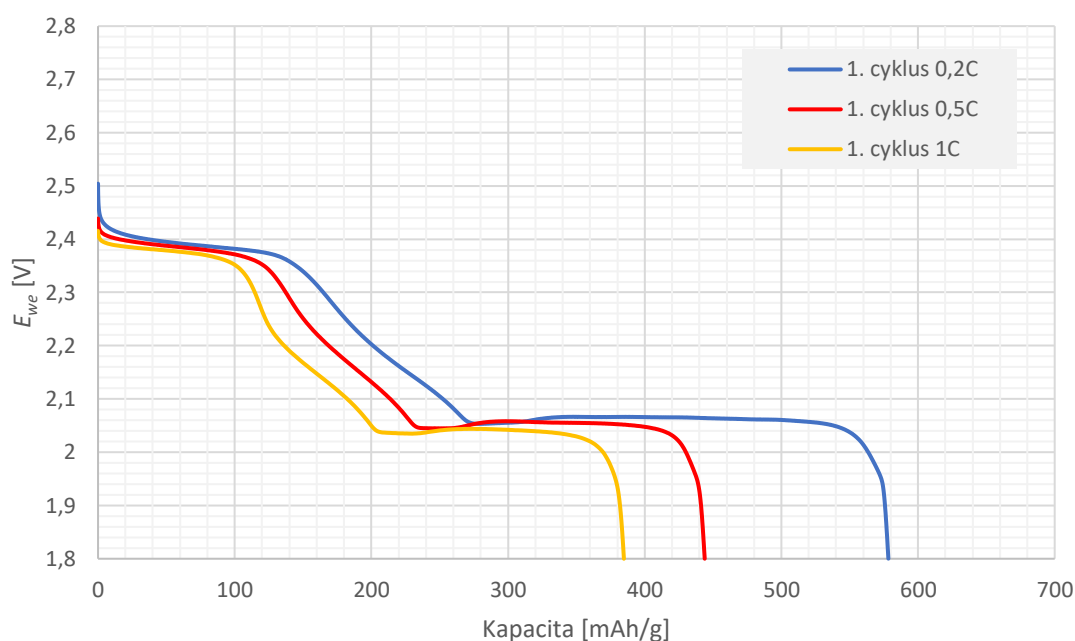
snížením bylo na hodnotu proudu 0,2C. Při použití tohoto proudu bylo dosaženo v posledním cyklu hodnoty kapacity 527,3 mAh/g, což představuje pokles o 8,8 % vůči počáteční kapacitě. V tabulce č. 8 jsou přehledně uvedeny hodnoty kapacit pro poslední cykly jednotlivých proudů. Na obrázku č. 38 je zobrazen průběh prvního vybíjecího cyklu pro proud 0,2C, 0,5C a 1C, kdy kromě poklesu kapacity došlo i ke snižování potenciálu dolního plata velmi málo, tudíž byl potenciál velmi stabilní. Z hodnot z tabulky č. 8 a obrázku č. 32 a 33 lze říci, že kapacita byla velmi stabilní. Dá říci, že elektroda si vedla velmi dobře ve vysoké zátěži. Dále se dá říci, že elektroda nebyla nejvyšším proudem takéž poškozena, protože se snižujícím se proudem v následujících cyklech bylo dosaženo vyšších hodnot kapacity, tedy opět při snižování zatížení se kapacita vracela k hodnotám jako při předchozím cyklování. V 39. cyklu je vidět značný pokles kapacity viz obrázek č. 37, pokles byl pravděpodobně způsoben chybou měření.

Tabulka 8: Hodnoty dosažených kapacit pro poslední cykly proudů vzorku S+Super P+Caragenan

Cyklus [-]	1	20	25	30	35	40
Kapacita _{vybíjení} [mAh/g]	578,3	549,2	459,7	401,5	445,5	527,3
Kapacita _{vybíjení} % [%]	100,0	95,0	79,5	69,4	77,0	91,2
Kapacita _{vybíjení} Δ% [%]	0,0	-5,0	-20,5	-30,6	-23,0	-8,8



Obrázek 32: Průběh galvanostatického cyklování vzorku S+Super P+Caragenan

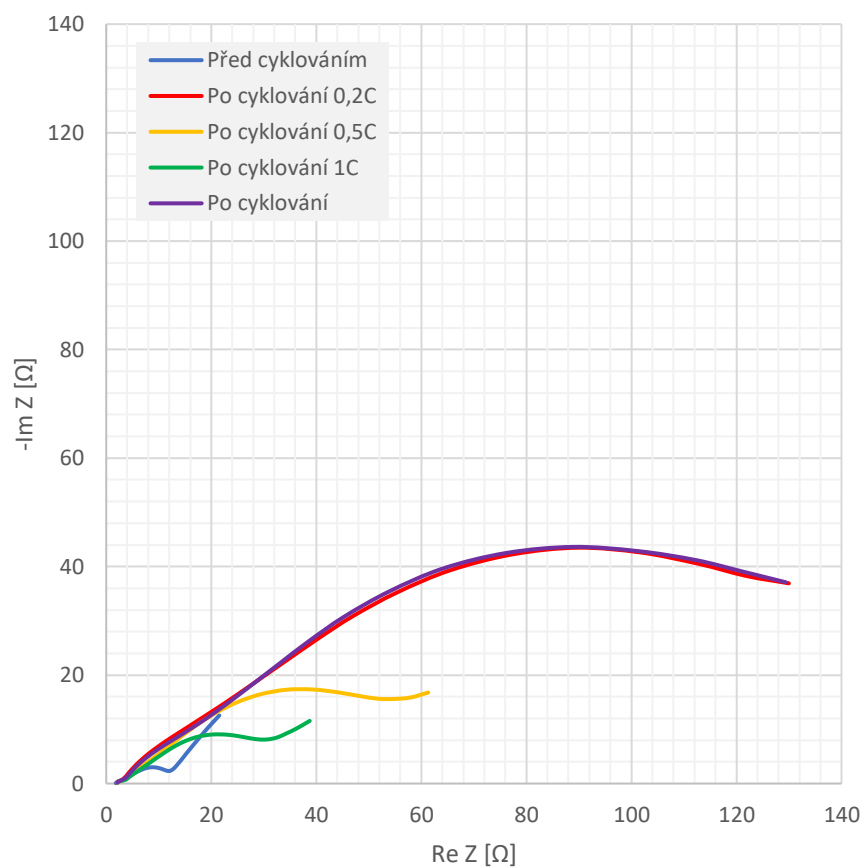


Obrázek 33: Průběh prvních vybíjecích cyklů proudů 0,2C, 0,5C a 1C S+Super P+Caragenan

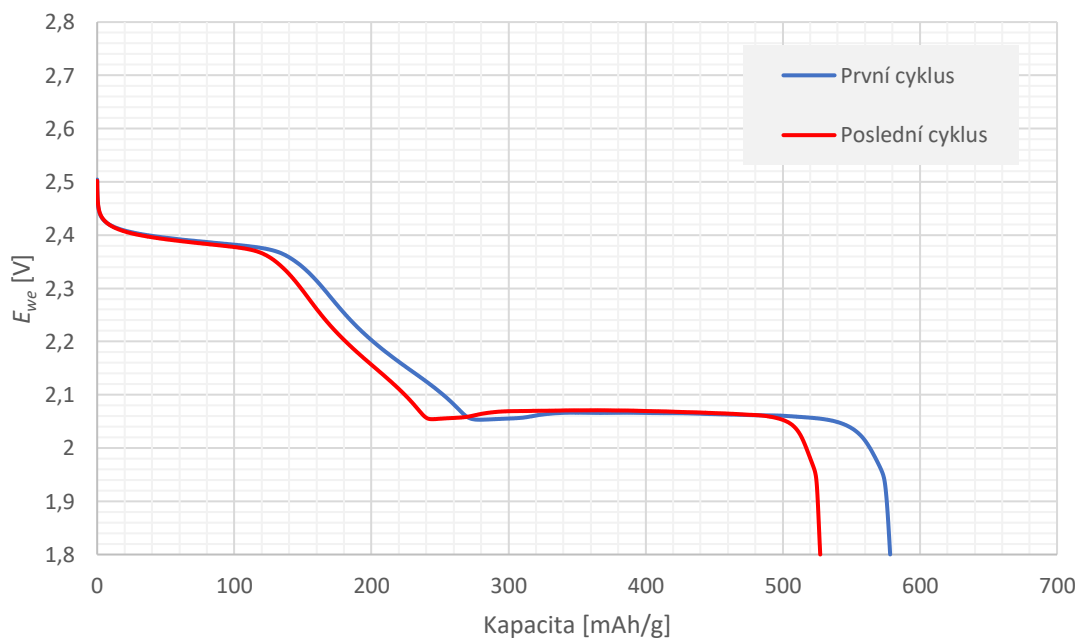
Poslední měřicí metodou je elektrochemická impedanční spektroskopie. Tato měřicí metoda byla provedena vždy před cyklováním určitého proudu a po něm. Na obrázku č. 34 jsou zobrazeny průběhy pro dobu před cyklováním, po cyklování proudů (0,2C, 0,5C a 1C) a po celém cyklování. Odečítanou hodnotou z grafu je odpor R_{ct} (charge transfer resistance), tedy odpor přenosu náboje. Před cyklováním byla hodnota tohoto odporu $1,2 \Omega$. Se zvyšující se proudem docházelo ke zvyšování hodnoty odporu v rozsahu od $1,2 \Omega$ do $1,6 \Omega$. Po celkovém cyklování byla hodnota odporu $1,2 \Omega$, což představuje stejnou hodnotu vůči hodnotě před cyklováním. V tabulce č. 9 jsou uvedeny hodnoty těchto odporů po cyklech jednotlivých proudů. Na obrázku č. 35 je zobrazen průběh prvního a posledního vybíjecího cyklu.

Tabulka 9: Hodnoty odporu R_{ct} vzorku S+Super P+Caragenan

	$R_{ct} [\Omega]$	$R_{ct\%} [\%]$	$R_{ct\Delta\%} [\%]$
Před cyklováním	1,2	100,0	0,0
Po cyklování 0,2C	1,3	104,8	4,8
Po cyklování 0,5C	1,4	114,1	14,1
Po cyklování 1C	1,6	129,6	29,6
Po cyklování	1,2	100,0	0,0



Obrázek 34: Elektrochemická impedanční spektroskopie vzorku S+Super P+Caragenan



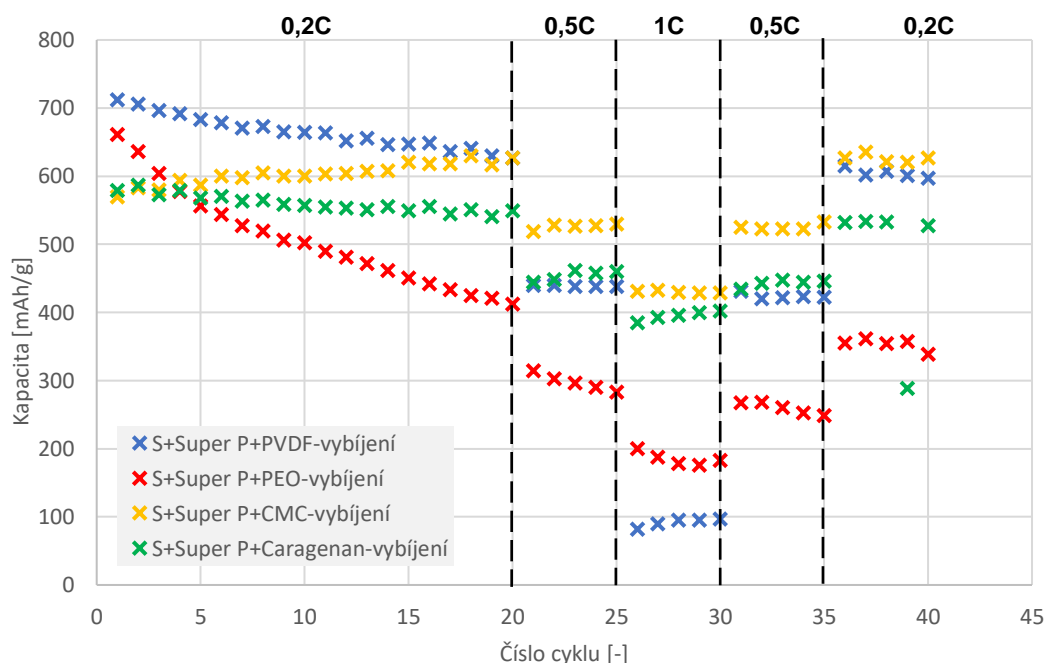
Obrázek 35: Průběh prvních a posledního vybíjecích cyklů vzorku S+Super P+Caragenan

6.5 Souhrnné porovnání výsledků

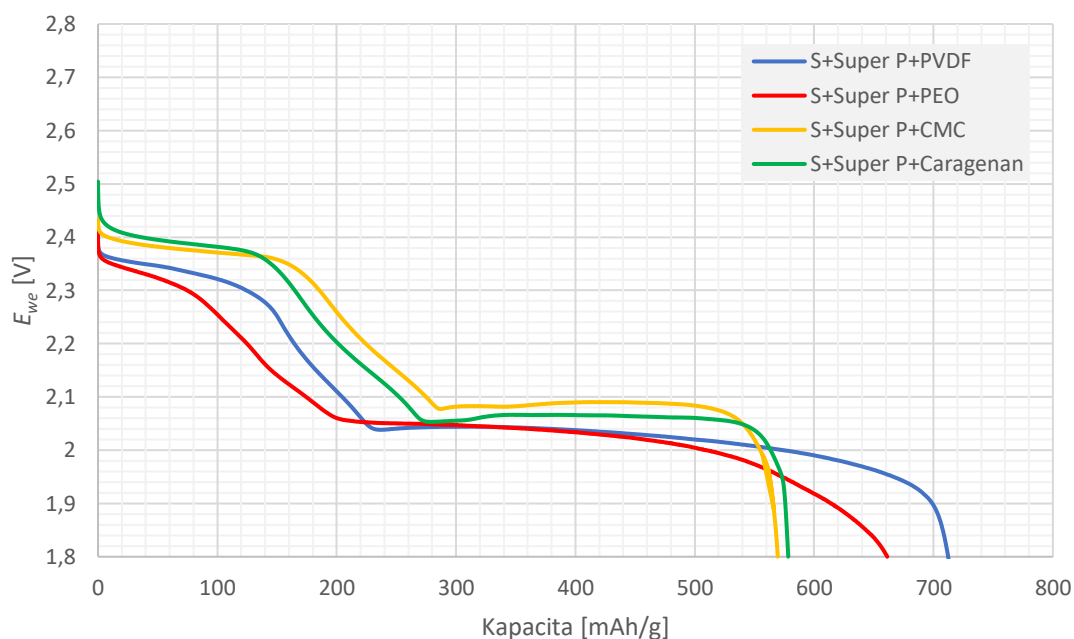
U všech vzorků ve vybíjecí části jsou dva vrcholy, u nabíjecí části jsou dva vrcholy pouze u vzorků s pojivem CMC a caragenan. U prvního vybíjecí vrcholu bylo dosaženo nejvyšší hodnoty proudu u vzorku s pojivem CMC, a to hodnoty -1091 mA/g ($2,33 \text{ V}$). U druhého vybíjecího vrcholu bylo dosaženo nejvyšší hodnoty proudu u vzorku s pojivem caragenan, a to hodnoty -1352 mA/g ($2,01 \text{ V}$). U prvního nabíjecí vrcholu bylo dosaženo nejvyšší hodnoty proudu u vzorku s pojivem CMC, a to hodnoty 1156 mA/g ($2,44 \text{ V}$). U druhého nabíjecího vrcholu bylo dosaženo nejvyšší hodnoty proudu u vzorku s pojivem caragenan, a to hodnoty $966,5 \text{ mA/g}$ ($2,32 \text{ V}$). Nejnižších hodnot proudů vrcholů bylo dosaženo u vzorku s pojivem PEO. Hodnota proudu prvního vybíjecího vrcholu u tohoto vzorku byla $-220,1 \text{ mA/g}$ ($2,21 \text{ V}$), u druhého vybíjecího vrcholu byla hodnota $-376,8 \text{ mA/g}$ ($1,8 \text{ V}$). Hodnota proudu nabíjecího vrcholu u tohoto vzorku byla $392,7 \text{ mA/g}$ ($2,59 \text{ V}$).

Dalším porovnáním vzorků je pomocí dlouhodobého galvanostatického cyklování viz obrázek č. 36. Z obrázku je patrné, že nejvyšší hodnotě počáteční kapacity dosáhl referenční vzorek s pojivem PVDF, a to hodnoty $712,1 \text{ mAh/g}$, kdy s nejnižším rozdílem počáteční kapacity byl vzorek s pojivem PEO s hodnotou $661,2 \text{ mAh/g}$, což představuje pokles o $7,1 \%$. Nejnižší hodnoty počáteční kapacity dosáhl vzorek s pojivem CMC, a to hodnoty $569,5 \text{ mAh/g}$, což představuje rozdíl o 20% vůči počáteční kapacitě referenčního vzorku. V posledním cyklu při zatížení $0,2\text{C}$ (20. cyklus) bylo dosaženo největší hodnoty kapacity u referenčního vzorku s hodnotou $626,6 \text{ mAh/g}$, kdy s nejnižším rozdílem vůči referenčnímu vzorku byl vzorek s pojivem CMC s hodnotou kapacity 626 mAh/g , což představuje rozdíl $0,1 \%$. V posledním cyklu při zatížení $0,5\text{C}$ (25. cyklus) bylo dosaženo největší hodnoty kapacity u vzorku s pojivem CMC s hodnotou $529,5 \text{ mAh/g}$, což představuje o $20,9 \%$ vyšší hodnoty kapacity vůči hodnotě referenčního vzorku (438 mAh/g) při stejném cyklu. Nejnižší hodnoty kapacity dosáhl vzorek s pojivem PEO s hodnotou $285,5 \text{ mAh/g}$, což představuje o $35,5 \%$ nižší hodnotu kapacity vůči referenčnímu vzorku. V případě nejvyššího zatížení 1C dosáhly všechny vzorky s vodou rozpustnými pojivy vyšší hodnoty kapacity, než u referenčního vzorku. V posledním cyklu při zatížení 1C dosáhl nejvyšší hodnoty kapacity vzorek s pojivem CMC s hodnotou $427,9 \text{ mAh/g}$, což představuje o $343,4 \%$ vyšší hodnotu, než u referenčního vzorku s hodnotou kapacity $96,5 \text{ mAh/g}$. Na konci cyklování dosáhl největší hodnoty kapacity vzorek s pojivem CMC s hodnotou $626,7 \text{ mAh/g}$, což představuje o $5,1 \%$ vyšší hodnotu kapacity, než hodnota kapacity referenčního vzorku ($596,5 \text{ mAh/g}$) na konci cyklování. Nejnižší hodnoty kapacity po cyklování dosáhl vzorek s pojivem PEO s hodnotou $338,2 \text{ mAh/g}$, což představuje o $43,3 \%$ nižší hodnotu kapacity, jak u referenčního vzorku. Na obrázku č. 37 jsou zobrazeny průběhy prvního vybíjecího cyklu všech vzorků, na obrázku č. 38 jsou zobrazeny průběhy prvního cyklu při největším zatížení 1C . Podle obrázku č. 37 lze říci, že nejvyššího potenciálu prvního platu po prvním

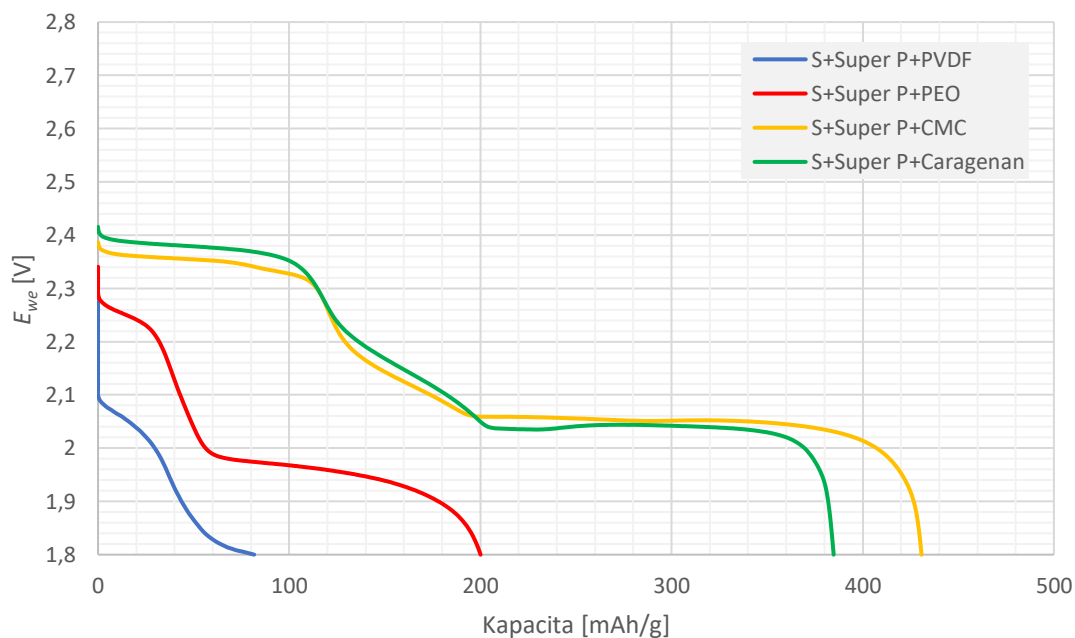
cyklu dosahuje vzorek s pojivem caragenan v rozsahu přibližně od 2,37 V do 2,44 V s kapacitou 131,3 mAh/g. Největší konečné kapacity prvního plata dosahuje vzorek s pojivem CMC s hodnotou 162,6 mAh/g v potenciálovém rozsahu od 2,35 V do 2,38 V. Zatímco u referenčního vzorku se první plato pohybuje v potenciálním rozmezí od 2,29 V do 2,37 V, s hodnotou kapacity 129 mAh/g. Nejnižší a nejmenší stability prvního plata dosahoval vzorek s pojivem PEO s hodnotou konečné kapacity 66,6 mAh/g v potenciálovém rozmezí od 2,31 V do 2,37 V. U druhého plata dosahoval nejvyšší hodnoty kapacity referenční vzorek s hodnotou 689,7 mAh/g v potenciálovém rozmezí od 1,92 V do 2,04 V. Nejnižší výsledné kapacity druhého plata dosahoval vzorek s pojivem CMC s hodnotou 520,3 mAh/g ve stabilním potenciálovém rozmezí od 2,07 V do 2,08 V. Podle obrázku č. 39 lze říci, že nejvyššího potenciálu prvního plata po prvním cyklování se zatížením 1C dosahuje vzorek s pojivem caragenan v rozsahu od 2,35 V do 2,39 V s kapacitou 102,2 mAh/g. V případě referenčního vzorku je dosaženo nejmenší hodnoty kapacity 25,7 mAh/g s potenciálovém rozmezí od 2,02 V do 2,09 V. U druhého plata dosahoval nejvyšší hodnoty kapacity vzorek s pojivem CMC s hodnotou 403,3 mAh/g v potenciálovém rozmezí od 2,01 V do 2,06 V. Nejnižší výsledné kapacity a nejmenší potenciální stability druhého plata dosahoval referenční vzorek, kde druhé plato téměř zmizelo.



Obrázek 36: Průběh galvanostatického cyklování všech vzorků



Obrázek 37: Průběh prvního vybíjecího cyklu všech vzorků



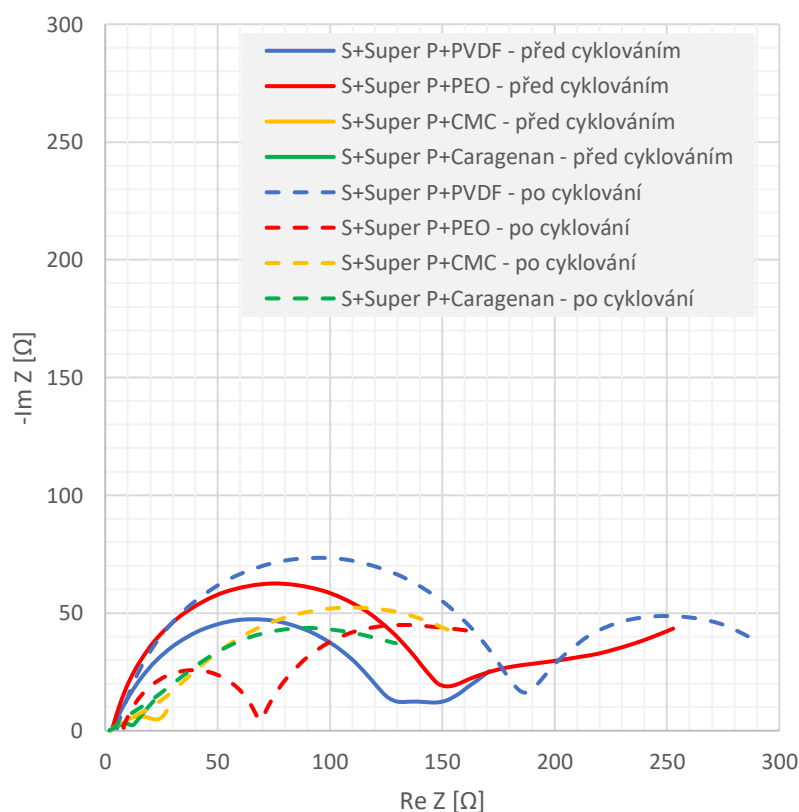
Obrázek 38: Průběh prvního cyklu při proudu 1C všech vzorků

Posledním porovnáním vzorků je pomocí grafu elektrochemické impedanční spektroskopie. Na obrázku č. 39 je zobrazen průběh elektrochemické impedanční spektroskopie všech vzorků před a po cyklování (čárkovaně). Porovnávanou hodnotou je opět odpor R_{ct} (charge transfer resistance), tedy odpor přenosu náboje. Před

cyklováním byla největší hodnota tohoto odporu u vzorku s pojivem PEO s hodnotou 147,9 Ω , což představuje o 2,8 % větší hodnotu odporu vůči hodnotě referenčního vzorku (143,9 Ω). Nejnižší hodnoty odporu dosáhl vzorek s pojivem caragenan s hodnotou 1,2 Ω , což představuje o 99,1 % menší hodnotu odporu vůči referenčnímu vzorku. Po cyklování dosáhl největší hodnoty odporu referenční vzorek, a to 181,6 Ω . Této hodnotě se nejvíce přiblížil vzorek s pojivem PEO s hodnotou odporu 60,7 Ω , což představuje rozdíl o 66,6 % vůči hodnotě referenčního vzorku. Nejnižší hodnoty odporu dosáhl vzorek s pojivem caragenan s hodnotou 1,2 Ω , což představuje o 99,3 % menší hodnotu vůči referenčnímu vzorku. V tabulce č. 10 jsou uvedeny hodnoty odporů všech vzorků před a po cyklování.

Tabulka 10: Hodnoty odporu R_{ct} všech vzorků

Vzorek	Před cyklováním		Po cyklování	
	R_{ct} [Ω]	$R_{ct\Delta\%}$ [%]	R_{ct} [Ω]	$R_{ct\Delta\%}$ [%]
S+Super P+PVDF	143,9	0,0	181,6	0,0
S+Super P+PEO	147,9	2,8	60,7	-66,6
S+Super P+CMC	2,5	-98,3	9,9	-94,6
S+Super P+Caragenan	1,2	-99,1	1,2	-99,3



Obrázek 39: Elektrochemická impedanční spektroskopie všech vzorků před a po cyklování

7 ZÁVĚR

Cílem teoretické části bakalářské práce bylo seznámení se s problematikou elektrochemických zdrojů energie s důrazem na lithno-iontové akumulátory a moderních v současnosti v praxi nepoužívaných materiálů. Kapitola věnována lithno-iontovým akumulátorům se také zabývá jejich historií, principem, chemickému procesu a popisem konstrukcí těchto baterií. Samostatná kapitola byla věnována jednotlivým materiálům kladné elektrody – LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 a záporné elektrody – uhlík (grafit), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, křemík. U každého materiálu jsou uvedeny jeho vlastnosti, výhody a nevýhody.

Třetí kapitola je věnována bateriím nové generace, konkrétně tedy lithno-vzduchové a sodík-iontové baterie. U každého z jednotlivých typů baterií je zmíněn jejich princip, výhody, nevýhody a vlastnosti. Poslední kapitola byla věnována akumulátorům lithium-síra. V této kapitole jsou blíže popsány vlastnosti tohoto druhu baterie, její historie, princip, nedostatky a používané elektrodové materiály. Dále jsou v podkapitole č. 4.4 podrobněji popsána používaná pojiva, jejich vlastnosti a vliv na chování v Li-S akumulátorech.

Cílem praktické části práce bylo testování vlivu použitého pojiva na elektrochemické vlastnosti elektrody pro akumulátory lithium-síra. Pro elektrody byla připravena směs síry a uhlíku, která se smíchá s běžně používaným pojivem PVDF v kombinaci s NMP rozpouštědlem. Jako vodou rozpustná pojiva byla zvolena: PEO, CMC a caragenan. Vlastnosti těchto vytvořených vzorků byly poté vlastnosti testovány pomocí 3 elektrochemických metod: cyklická voltametrie, galvanostatické cyklování a elektrochemická impedanční spektroskopie.

Měření metodou cyklické voltametrie proběhly čtyři cykly u všech vzorků při potenciálovém okně od 1,8 V do 3 V a skenovacích rychlostí 5 mV/s, 1 mV/s a 0,1 mV/s. Nejvyšších proudových vrcholů dosahovaly vzorky s pojivem CMC a caragenan. Nejmenších vrcholů dosahoval vzorek s pojivem PEO.

Porovnání průběhu dlouhodobého galvanického cyklování všech vzorků je zobrazeno na obrázku v kapitole se souhrnným porovnáním výsledků. Z obrázku je zřejmé, že nejvyšší počáteční hodnoty kapacity dosáhl referenční vzorek s hodnotou 712,1 mAh/g. Nejmenší hodnoty počáteční kapacity dosáhly vzorky s pojivem CMC (569,5 mAh/g) a caragenan 578,3 (mAh/g). V případě nejvyšší zátěže 1C dosahovaly vzorky s vodou rozpustnými pojivy lepších hodnot kapacit, jak referenční vzorek. Po cyklování dosáhl největší hodnoty kapacity vzorek s pojivem CMC s hodnotou 626,7 mAh/g, což je dokonce větší hodnota kapacity, než měl vzorek na počátku. Vůči referenčnímu vzorku dosahuje hodnoty kapacity o 5,1 % více. Nejmenší

hodnoty kapacity dosáhl vzorek s pojivem PEO s hodnotou 338,2 mAh/g, což představuje o 43,3 % menší hodnotu kapacity vůči referenčnímu vzorku na konci cyklování a během cyklování nebyla kapacita příliš stabilní. Z výsledku lze říci, že materiál caragenan a obzvláště CMC jsou velmi slibnými pojivy. I přes to, že jejich počáteční kapacita byla menší než u referenčního vzorku, tak dosahovaly velmi velké stability kapacity, což je dáno tím, že jejich impedance i po cyklování zůstala velmi malá. Kromě toho byl u těchto vzorků vyšší počáteční potenciál, což je taky dáno menším vnitřním odporem. Kapacita dolního vybíjecího platu u těchto vzorků není plně využita, i když u vzorku s pojivem CMC došlo během cyklování ke zlepšení, proto dosahuje na vyšších hodnot kapacit než na začátku cyklování.

Průběhy pro elektrochemickou impedanční spektroskopii všech vzorků před a po cyklování byly vyhodnoceny a vzájemně porovnány. Nejvyšší hodnoty odporu přenosu náboje před cyklováním dosáhl vzorek s pojivem PEO s hodnotou 147,9 Ω , která je vůči referenčnímu vzorku 2,8 % větší. U dvou zbylých vzorků byla hodnota menší, v případě vzorku s pojivem CMC byla hodnota odporu 2,5 Ω , v případě vzorku s pojivem caragenan byla hodnota odporu 1,2 Ω . Po cyklování měl referenční vzorek největší hodnotu odporu 181,6 Ω . V případě vzorku s pojivem CMC došlo po cyklování ke zvýšení odporu, v případě vzorku s pojivem caragenan došlo po cyklování ke stejné hodnotě odporu jako před cyklováním (1,2 Ω). U vzorku s pojivem CMC došlo ke zvýšení hodnoty odporu na 9,9 Ω , což je rozdíl 94,6 % vůči referenčnímu vzorku. U vzorku s pojivem PEO došlo ke snížení odporu po cyklování na hodnotu 60,7 Ω , což je pokles o 59 % vůči jeho hodnotě odporu před cyklováním, snížení odporu je pravděpodobně způsobeno vyplavením aktivního materiálu, což koresponduje se sníženou výslednou kapacitou.

Dále by bylo vhodné provést více sérií měření pro odstranění případných chyb měření. Na tuto práci by bylo možné navázat například v diplomové práci, kde by se měřila stejná pojiva za různých podmínek např. změna teploty, nebo by se měřily vzorky s jinými vodou rozpustnými pojivy.

LITERATURA

- [1] SCROSATI, Bruno. History of lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* [online]. 2011, **15**(7-8), 1623-1630 [cit. 2019-11-25]. DOI: 10.1007/s10008-011-1386-8. ISSN 1432-8488. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10008-011-1386-8>BALANIS, C.A. *Antenna theory: analysis and design*. 3rd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005, xvii, 1117 s. ISBN 978-0-471-66782-7.
- [2] J. BRODD, Ralph. *Comments on the History of Lithium-Ion Batteries* [online]. Henderson: Broddarp of Nevada [cit. 2019-11-26]. Dostupné z: <https://www.electrochem.org/dl/ma/201/pdfs/0259.pdf>
- [3] DVOŘÁK, P.; BAČA, P.; PLÉHA, D. Akumulace elektřiny. *TZB- info*, 2011, roč. 2011, č. 2, s. 1-7. [cit. 2019-11-26]. ISSN 1801-4399. Dostupné z: <http://energie.tzb-info.cz/7435-akumulace-elektriny>
- [4] BUCHMANN, Isidor. BU-204: How do Lithium Batteries Work? *Battery University* [online]. 2018 [cit. 2019-11-26]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries
- [5] REDDY, Thomas B. a David LINDEN. *Linden's handbook of batteries*. 4th ed. New York: McGraw-Hill, c2011. ISBN 978-0-07-162421-3.
- [6] TICHÝ, Jiří. *Lithiové akumulátory: Přehled základních typů a jejich vlastností* [online]. Topinfo, 2015 [cit. 2019-11-26]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektriny/13612-lithiove-akumulatory>
- [7] *BU-204: How do Lithium Batteries Work? Battery University* [online]. Isidor Buchmann, 2018 [cit. 2019-11-30]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries
- [8] *BU-104b: Battery Building Blocks. Battery University* [online]. Isidor Buchmann, 2018 [cit. 2019-11-26]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/bu_104b_building_blocks_of_a_battery
- [9] *TECHNICAL NOTES: Lithium-ion Batteries Part I: General Overview and 2019 Update* [online]. ISSUE #30. Lighting Global, 2019 [cit. 2019-11-27]. Dostupné z: https://www.lightingglobal.org/wp-content/uploads/2019/06/Lithium-Ion_TechNote-2019_update.pdf
- [10] BU-301a: Types of Battery Cells. *Battery University* [online]. Isidor Buchmann, 2019 [cit. 2019-11-37]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_battery_cells

- [11] WANG, Yixu a Hsiao-Ying SHADOW HUANG. An Overview of Lithium-Ion Battery Cathode Materials. *MRS Proceedings* [online]. 2011, **1363**, mrss11-1363-rr05-30 [cit. 2019-12-02]. DOI: 10.1557/opl.2011.1363. ISSN 0272-9172. Dostupné z: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S1946427411013637/type/journal_article
- [12] KAMALI-HEIDARI, Elham, Ata KAMYABI-GOL a Abolghasem ATAIE. Electrode Materials for Lithium Ion Batteries: A Review. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials* [online]. University of Tehran, 2018, **51**(1), 1-12 [cit. 2019-12-02]. DOI: 10.22059/jufgns.2018.01.01. ISSN 2423-6837. Dostupné z: https://jufgns.ut.ac.ir/article_65962_e2ac924572aef78efb17de9faa5e4bbe.pdf
- [13] BU-205: Types of Lithium-ion. *Battery University* [online]. Isidor Buchmann, 2019 [cit. 2019-12-02]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
- [14] YUAN, Li-Xia, Zhao-Hui WANG, Wu-Xing ZHANG, Xian-Luo HU, Ji-Tao CHEN, Yun-Hui HUANG a John B. GOODENOUGH. Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci* [online]. 2011, **4**(2), 269-284 [cit. 2019-12-02]. DOI: 10.1039/C0EE00029A. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C0EE00029A>
- [15] GUO, Kelvii Wei. Urgency of LiFePO₄ as cathode material for Li-ion batteries. *Advances in materials Research* [online]. 2015, **4**(2), 63-76 [cit. 2019-12-02]. DOI: 10.12989/amr.2015.4.2.063. ISSN 2234-0912. Dostupné z: <http://koreascience.or.kr/journal/view.jsp?kj=TPTPLG&py=2015&vnc=v4n2&sp=63>
- [16] RAO, M.C. Novel Cathode Materials for Rechargeable Batteries. *International Journal of Science and Research* [online]. **2014**(ATOM-2014) [cit. 2019-12-02]. ISSN 2319-7064. Dostupné z: https://www.ijsr.net/conf/ATOM2014/ATOM2014_03.pdf
- [17] SELVAMANI, Vadivel, Nutthaphon PHATTTHARASUPAKUN, Juthaporn WUTTHIPROM a Montree SAWANGPHRUK. High-performance spinel LiMn₂O₄ @carbon core-shell cathode materials for Li-ion batteries. *Sustainable Energy & Fuels* [online]. 2019, **3**(8), 1988-1994 [cit. 2019-12-03]. DOI: 10.1039/C9SE00274J. ISSN 2398-4902. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9SE00274J>
- [18] HENDRIKS, Ron, Daniel Monteiro CUNHA, Deepak Pratap SINGH a Mark HUIJBEN. Enhanced Lithium Transport by Control of Crystal Orientation in Spinel LiMn₂O₄ Thin Film Cathodes. *ACS Applied Energy Materials* [online]. 2018, **1**(12), 7046-7051 [cit. 2019-12-03]. DOI: 10.1021/acsaem.8b01477. ISSN 2574-0962. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.8b01477>

- [19] MEKONNEN, Yemeserach, Aditya SUNDARARAJAN a Arif I. SARWAT. A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries. In: *SoutheastCon 2016* [online]. IEEE, 2016, 2016, s. 1-6 [cit. 2019-12-04]. DOI: 10.1109/SECON.2016.7506639. ISBN 978-1-5090-2246-5. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7506639/>
- [20] LU, Jun, Zhongwei CHEN, Feng PAN, Yi CUI a Khalil AMINE. High-Performance Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical Energy Reviews* [online]. 2018, **1**(1), 35-53 [cit. 2019-12-04]. DOI: 10.1007/s41918-018-0001-4. ISSN 2520-8489. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s41918-018-0001-4>
- [21] NITTA, Naoki, Feixiang WU, Jung Tae LEE a Gleb YUSHIN. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* [online]. 2015, **18**(5), 252-264 [cit. 2019-12-04]. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040. ISSN 13697021. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114004118>
- [22] ZHU, Bin, Xinyu WANG, Pengcheng YAO, Jinlei LI a Jia ZHU. Towards high energy density lithium battery anodes: silicon and lithium. *Chemical Science* [online]. 2019, **10**(30), 7132-7148 [cit. 2019-12-06]. DOI: 10.1039/C9SC01201J. ISSN 2041-6520. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9SC01201J>
- [23] DENG, Da. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Science & Engineering* [online]. 2015, **3**(5), 385-418 [cit. 2019-12-06]. DOI: 10.1002/ese3.95. ISSN 20500505. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ese3.95>
- [24] BADWAL, Sukhvinder P. S., Sarbjit S. GIDDEY, Christopher MUNNINGS, Anand I. BHATT a Anthony F. HOLLENKAMP. Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2014, **2** [cit. 2019-12-07]. DOI: 10.3389/fchem.2014.00079. ISSN 2296-2646. Dostupné z: <http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2014.00079/abstract>
- [25] LI, Jie, Zipeng SU, Tianyu ZHANG, Qiang LI, Mingfu YU, Xiaochen ZHANG a Hong SUN. Highly Efficient Li-Air Battery Using Ultra-Thin Air Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2019, **166**(15), A3606-A3614 [cit. 2019-12-07]. DOI: 10.1149/2.0351915jes. ISSN 001-4651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/lookup/doi/10.1149/2.0351915jes>
- [26] ELLIS, Brian L. a Linda F. NAZAR. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [online]. 2012, **16**(4), 168-177 [cit. 2019-12-07]. DOI: 10.1016/j.cossms.2012.04.002. ISSN 13590286. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359028612000198>

- [27] MIDDLEMISS, Laurence a Alex HOLLAND. *A Review of Post-Lithium-Ion Batteries* [online]. EPSRC Centre, 2018, , 15 [cit. 2019-12-07]. Dostupné z: <https://static1.squarespace.com/static/53ce14b9e4b03fc272f43709/t/5a7423f90d9297e98a572bca/>
- [28] YIN, Ya-Xia, Sen XIN, Yu-Guo GUO a Li-Jun WAN. Lithium-Sulfur Batteries: Electrochemistry, Materials, and Prospects. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2013, **52**(50), 13186-13200 [cit. 2019-12-09]. DOI: 10.1002/anie.201304762. ISSN 14337851. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201304762>
- [29] DEMIR-CAKAN, Rezan. *Li-S batteries: the challenges, chemistry, materials, and future perspectives*. New Jersey: World Scientific, [2017]. ISBN 978-178-6342-492.
- [30] *Cyklická voltametrie*. [online]. Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta UP Olomouc [cit. 2020-05-19]. Dostupné z: https://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf
- [31] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

ACN	Acetonitril
C	Velikost proudu odpovídající vybití akumulátoru za 1 hodinu
CMC	Karboxymethylcelulóza
CV	Cyklická voltametrie
DME	Dimethylether, methoxymethan
DOL	Dioxolan
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
E_w	Potenciál na pracovní elektrodě
LCO	Oxid kobalto lithný
LFP	Fosforečnan lithný
Li/Li ⁺	Potenciál oproti lithiu
Li ₂ O ₂	Peroxid lithia
Li ₂ S	Sulfid lithný
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Lithium titan oxid
Li-air	Baterie lithium-vzduch
LiCoO ₂	Oxid kobalto lithný
LiFePO ₄	Lithno-železnatý fosfát
Li-ion	Lithno-iontový akumulátor
LiMn ₂ O ₄	Oxid manganičito lithný
LiNO ₃	Dusičnan lithný
Li-S	Akumulátor lithium-síra
LITFSI	Lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide
LTO	Oxid titano lithný
Na-ion	Sodno-iontový akumulátor
NMP	N-Methyl-2-pyridone, methylpyrrolidon
PEO	Polyethylenglykol, polyethlenoxid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
R_{ct}	Odpor přenosu náboje
SBR	Butadien-styrenový kaučuk
SEI	Pevná elektrolytická mezifáze

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Hustota energie v závislosti na objemové hustotě energie akumulátorů [3]..	2
Obrázek 2: Růst výroby Li-ion článků na trhu [2].....	4
Obrázek 3: Tok iontů v lithno-iontové baterii při nabíjení/vybíjení [7]	5
Obrázek 4: Diagram válcového článku [9]	7
Obrázek 5: Diagram prismatického článku [9]	8
Obrázek 6: Diagram "vakového" článku [9].....	9
Obrázek 7: Schéma lithno-vzdušné baterie při procesu vybíjení [25].....	15
Obrázek 8: Zjednodušené schéma procesu vybíjení baterie lithium-síra	17
Obrázek 9: Zjednodušené schéma procesu nabíjení baterie lithium-síra.....	17
Obrázek 10: Průběh potenciálu při cyklické voltametii	21
Obrázek 11: Příklad voltamogramu	22
Obrázek 12: Voltamogram vzorku S+Super P+PVDF při skenovací rychlosti 0,1 mV/s	25
Obrázek 13: Vybíjecí cykly pro přepočet proudu pro dlouhodobé cyklování vzorku s pojivem PVDF.....	26
Obrázek 14: Průběh galvanostatického cyklování vzorku S+Super P+PVDF	27
Obrázek 15: Průběh prvních vybíjecích cyklů proudů 0,2C, 0,5C a 1C vzorku S+Super P+PVDF.....	28
Obrázek 16: Elektrochemická impedanční spektroskopie vzorku S+Super P+PVDF ...	29
Obrázek 17 Průběh prvních a posledního vybíjecích cyklů vzorku S+Super P+PVDF .	29
Obrázek 18: Voltamogram vzorku S+Super P+PEO při skenovací rychlosti 0,1 mV/s.	30
Obrázek 19: Vybíjecí cykly pro přepočet proudu pro dlouhodobé cyklování vzorku S+Super P+PEO.....	31
Obrázek 20: Průběh galvanostatického cyklování vzorku S+Super P+PEO	32
Obrázek 21: Průběh prvních vybíjecích cyklů proudů 0,2C, 0,5C a 1C S+Super P+PEO	33
Obrázek 22: Elektrochemická impedanční spektroskopie vzorku S+Super P+PEO	34
Obrázek 23: Průběh prvních a posledního vybíjecích cyklů vzorku S+Super P+PEO ..	34

Obrázek 24: Voltamogram vzorku S+Super P+CMC při skenovací rychlosti 0,1 mV/s	35
Obrázek 25: Vybíjecí cykly pro přepočet proudu pro dlouhodobé cyklování vzorku S+Super P+CMC	36
Obrázek 26: Průběh galvanostatického cyklování vzorku S+Super P+CMC.....	37
Obrázek 27: Průběh prvních vybíjecích cyklů proudů 0,2C, 0,5C a 1C S+Super P+CMC	38
Obrázek 28: Elektrochemická impedanční spektroskopie vzorku S+Super P+CMC.....	39
Obrázek 29: Průběh prvních a posledního vybíjecích cyklů vzorku S+Super P+CMC .	39
Obrázek 30: Voltamogram vzorku S+Super P+Caragenan při skenovací rychlosti 0,1 mV/s.....	40
Obrázek 31: Vybíjecí cykly pro přepočet proudu pro dlouhodobé cyklování vzorku S+Super P+Caragenan	41
Obrázek 32: Průběh galvanostatického cyklování vzorku S+Super P+Caragenan	42
Obrázek 33: Průběh prvních vybíjecích cyklů proudů 0,2C, 0,5C a 1C S+Super P+Caragenan.....	43
Obrázek 34: Elektrochemická impedanční spektroskopie vzorku S+Super P+Caragenan	44
Obrázek 35: Průběh prvních a posledního vybíjecích cyklů vzorku S+Super P+Caragenan	44
Obrázek 36: Průběh galvanostatického cyklování všech vzorků.....	46
Obrázek 37: Průběh prvního vybíjecího cyklu všech vzorků	47
Obrázek 38: Průběh prvního cyklu při proudu 1C všech vzorků.....	47
Obrázek 39: Elektrochemická impedanční spektroskopie všech vzorků před a po cyklování.....	48

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Výhody a nevýhody Li-ion baterií [4] [5]	3
Tabulka 2: Hodnoty dosažených kapacit pro poslední cykly proudů vzorku S+Super P+PVDF.....	27
Tabulka 3: Hodnoty odporu R_{ct} vzorku S+Super P+PVDF.....	28
Tabulka 4: Hodnoty dosažených kapacit pro poslední cykly proudů vzorku S+Super P+PEO	32
Tabulka 5: Hodnoty odporu R_{ct} vzorku S+Super P+PEO	33
Tabulka 6: Hodnoty dosažených kapacit pro poslední cykly proudů vzorku S+Super P+CMC	37
Tabulka 7: Hodnoty odporu R_{ct} vzorku S+Super P+CMC	38
Tabulka 8: Hodnoty dosažených kapacit pro poslední cykly proudů vzorku S+Super P+Caragenan.....	42
Tabulka 9: Hodnoty odporu R_{ct} vzorku S+Super P+Caragenan.....	43
Tabulka 10: Hodnoty odporu R_{ct} všech vzorků	48